

N° D'ORDRE

76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LEMARCHANDS

Agrégé de l'Université

1^{re} Thèse. - RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES D'ENTRAÎNEMENT

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD *Président.*

J. THOVERT
P. JOB } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13. Rue de la Bombarde, 13

1926



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE

76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LEMARCHANDS

Agrégé de l'Université

1^{re} Thèse. - RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES D'ENTRAÎNEMENT

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD *Président.*

J. THOVERT
P. JOB } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13. Rue de la Bombarde, 13

1926

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., I. ✕, membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, * O., I. ✕.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * I. — R. DUBOIS, * I. ✕.
GÉRARD, * O. I. ✕. — RIGOLLOT, * I.
VAUTIER, I.

Professeurs

MM. DEPÉRET, * O., I. ✕. *Géologie.*
KÖHLER, * O., I. ✕. *Zoologie.*
OFFRET, * I. ✕. *Minéralogie théorique et appliquée.*
LE VAVASSEUR, * I. *Calcul différentiel et intégral.*
DULAC, * I. *Mathématiques pures.*
MASCART, * I. ✕. *Astronomie physique.*
GRIGNARD, * O., I., ✕ P.N. *Chimie générale.*
Membre de l'Institut
SIRE, A. *Mécanique rationnelle et appliquée*
COUVREUR, * I. *Physiologie générale et comparée*
COUTURIER, I. ✕. *Chimie agricole.*
MEUNIER, * I. *Chimie industrielle.*
THOVERT, * I. ✕. *Physique.*
BEAUVÉRIE, * I. ✕. *Botanique.*

Professeurs titulaires sans chaire

MM. VANÉY, * I. *Zoologie.*
LOCQUIN, * I. *Chimie générale.*

Maitres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. JOB, I. *Chimie physique.*
DÉJARDIN. *Physique.*
DOUIN. *Botanique.*
X..... *Chimie industrielle.*
RICHE, I. *Géologie.*
BONNET, I. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
ROMAN (F), I. *Géologie agricole.*
MAYET, * I. *Anthropologie.*
PELOSSE, A. *Sériciculture.*
CLÉMENT, I. ✕. *Physiologie.*
DONCIEUX, I. *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, * I. *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, A.



A Monsieur le Professeur HENRY LE CHATELIER

Membre de l'Institut

A Monsieur le Professeur VICTOR GRIGNARD

Membre de l'Institut - Titulaire du Prix Nobel

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MA MÈRE, MA FEMME, MON FRÈRE

Témoignage de tendre affection.

RECHERCHES

SUR LES

PHÉNOMÈNES D'ENTRAÎNEMENT

Séparation quantitative du calcium
et du magnésium

INTRODUCTION

Dans une communication au Congrès de la Société de Chimie Industrielle, tenu à Paris en 1921, M. le Professeur H. Le Chatelier (1) synthétisant des idées dont il a poursuivi pendant toute sa carrière la réalisation, montrait les avantages de l'application de la méthode scientifique aux recherches industrielles.

Pour préciser ses idées, il considérait en particulier pour les chimistes, le cas des recherches de chimie analytique, dénonçant l'étroit empirisme qui règne sur ce vaste domaine et indiquant à grands traits ses conceptions sur la façon dont on devait aborder et développer une recherche de cet ordre. Etudiant un cas concret, celui du premier stade de l'analyse pondérale, la précipitation, il en décrivait d'abord les facteurs essentiels : insolubilité du précipité, sursaturation du corps précipité, finesse des grains, coagulation et phénomènes d'entraînement. Il spécifiait ensuite, que chacun de ces facteurs devait obligatoirement être étudié, de manière à déterminer une limite de précision sans laquelle une recherche de cet ordre ne saurait être sérieuse.

A l'appui de ces considérations, M. le Professeur H. Le Chatelier signalait l'intérêt présenté par des travaux effectués dans son laboratoire de la Sorbonne suivant les méthodes précédemment indiquées : étude systématique de M. Sehnal sur la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau froide et dans l'eau chaude, dans les mélanges d'alcool et d'eau, dans les solutions de divers sels et acides (2) ; recherches sur la solubilité des sels très peu solubles de potassium conduites par M. Pier-rat (3) ; étude des phénomènes d'entraînement dans le travail systématique (4) de M. Toporescu.

C'est avec ces directives et toujours dans cet ordre d'idées que M. le Professeur H. Le Chatelier m'a engagé à entreprendre l'étude de l'entraînement du magnésium, lorsqu'on précipite une solution de sels solubles de calcium et de magnésium par un oxalate soluble, particulièrement l'oxalate d'ammonium.

J'ai effectué mes recherches au laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon. Elles ont été dirigées par M. le Professeur Henri Le Chatelier. J'ai pu bénéficier de ses inappréciables conseils et de sa bienveillante sollicitude.

M. le Professeur V. Grignard, m'a constamment encouragé dans mon travail. Il m'a permis de le conduire à bien, en mettant à ma disposition, les ressources de son laboratoire. Son appui moral ne m'a pas été moins précieux.

Je veux unir ici, les deux savants qui m'ont honoré de leur confiance, pour leur exprimer ma plus vive gratitude.

Celle-ci va aussi au Conseil d'Administration de la Caisse des Recherches Scientifiques qui a bien voulu subventionner mes recherches.

Je n'aurais garde d'oublier dans mes remerciements, ceux qui se sont intéressés à moi : j'adresse un souvenir très attristé, à la mémoire de P. Pierron et je prie M. P. Job d'agréer l'expression de ma reconnaissante amitié.

HISTORIQUE ET DIVISION DE L'OUVRAGE

La question de la séparation du calcium et du magnésium s'est trouvée posée dès l'année 1757 : l'écossais J. Black démontra à cette époque, pour la première fois, la présence dans les terres de la magnésie et la sépara de la chaux. Ces deux oxydes se rencontrent simultanément très souvent dans un grand nombre de substances naturelles ou artificielles. J'ai trouvé plus de quatre-vingt communications sur ce sujet et je ne peux ici en rapporter, même un résumé. Je renverrai le lecteur que cette question intéressera à la bibliographie placée à la fin de l'ouvrage.

Si l'histoire — très long — ne peut trouver place ici, je dois par contre consacrer un nombre assez important de pages à la discussion des faits antérieurement acquis et des communications accumulées.

Je diviserai donc mon travail en deux parties très distinctes :

1^o Exposé succinct des travaux antérieurs, leur discussion leur critique ;

2^o Expériences personnelles.

La première partie comprendra d'abord un résumé rapide des opinions des chimistes qui ont étudié la séparation par la méthode des oxalates. Je soulignerai ainsi leurs nombreuses contradictions. J'exposerai (2^e chapitre) très succinctement au moyen de tableaux, les travaux méthodiques sur lesquels repose actuellement la pratique de la séparation.

J'ai ramené tous les nombres donnés par les auteurs aux unités que j'ai employées dans mon étude pour rendre possible la discussion de leurs travaux. Celle-ci constitue le chapitre suivant.

Je tire les conclusions de ces travaux.

Dans le 4^e chapitre je marque la position de la question et j'indique sur quels principes je me baserai pour conduire mon étude. Le 5^e contient l'exposé des méthodes de dosage qui seront utilisées. Le 6^e renferme la critique des travaux antérieurs et le plan de travail adopté.

PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ, DISCUSSION ET CRITIQUE

DES

TRAVAUX ANTÉRIEURS

CHAPITRE PREMIER

1^o DISCUSSION DES ESSAIS EN GÉNÉRAL

SOMMAIRE. — But des travaux méthodiques : Résumé - Influence des divers facteurs sur la séparation - Facteurs chimiques, physiques, spéciaux - Conclusions.

Je ne considérerai dans ce qui suit que les travaux ayant pour base l'emploi de l'oxalate d'ammonium ou l'acide oxalique. J'ai signalé les autres pour donner une bibliographie assez complète de la séparation Ca-Mg et montrer le nombre considérable de travaux auxquels elle a donné lieu.

Les travaux publiés sont de valeur très inégale : certains ont l'allure d'études systématiques comme ceux de R. Frésenius (1857), de T. W. Richards, Ch. F. Mc. Caffrey et Harold Bisbee (1901), de F. Korte (1905). de Kallauner et Preller (1912), Les deux premiers auteurs ont cherché à déterminer des conditions nécessaires pour séparer aussi complètement que possible les deux métaux. Leurs auteurs font autorité aujourd'hui : les traités classiques recommandent soit la méthode de R. Frésenius (Traité d'analyse quantitative Frésenius, Traité d'analyse des substances minérales (A. Carnot, t. III, p. 187), G. Chesneau (Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale), soit celle de T. W. Richards (Manuel de chimie analytique, F. P. Treadwell, p. 77, édition 1919).

L'étude de F. Korte tendait à démontrer que l'entraînement du magnésium par le calcium était dû à la formation de solutions solides, elle est malheureusement insuffisante et n'aboutit à aucune conclusion. Le travail de Kallauner et Preller est vaste : c'est celui de deux chimistes industriels s'occupant spécialement

de l'analyse des matériaux calcaires et désirant faire une vérification minutieuse des méthodes préconisées.

Une étude expérimentale de Stolberg semble très étendue, mais je n'ai pu en avoir l'original ; Murmann partant de l'idée que la séparation du calcium et du magnésium ne peut réussir ni en milieu ammoniacal, ni en milieu acétique, accuse l'ammoniaque d'être une base trop forte et de s'opposer à une bonne séparation des deux métaux. Il a remplacé l'ammoniaque par des bases organiques, sans chercher dans une étude systématique les moyens et les raisons de la séparation, par les voies communes.

Tout dernièrement encore G. Luff a apporté sa contribution à la même étude, ainsi que l'avait fait trois années auparavant M. E. Canals. Leurs conclusions apportent leur part de contradiction à toutes celles que les études antérieures avaient déjà mises en évidence. Une communication de MM. Dutoit et Grobet m'a paru intéressante à cause du résultat indiqué par les auteurs : l'agitation énergique d'une solution contenant des sels de calcium et de magnésium, pendant sa précipitation par l'oxalate d'ammoniaque, empêcherait complètement l'entraînement du magnésium. Malheureusement la base théorique sur laquelle s'appuient ces deux chimistes me semble fausse (1) et G. Luff a déjà contredit expérimentalement ces résultats.

La plupart des autres communications enregistrées sont l'œuvre de chimistes spécialisés dans l'analyse des matières calcaires : ils ont, en général, communiqué les conditions d'opérations qui, dans des cas particuliers, leur ont paru donner des résultats satisfaisants.

Je discuterai plus loin les travaux fondamentaux. Je vais tout de suite tâcher de dégager, dans une vue d'ensemble, ce qui résulte des expériences faites.

1^o MODE DE PRÉCIPITATION. — Les auteurs se sont généralement groupés autour de deux procédés : les uns ont précipité la

(1) Une vigoureuse agitation doit provoquer une grande division des grains du précipité, c'est-à-dire un accroissement important de la surface celui-ci. Le phénomène d'entraînement étant un phénomène de surface, doit augmenter avec celle-ci et non diminuer,

solution contenant le calcium et le magnésium par l'oxalate d'ammonium, ainsi que l'a fait R. Frésenius; les autres, comme T. W. Richards, partant de la même solution acidifiée par HCl et $C^2O^4H^2$ ont neutralisé ensuite progressivement ces acides par l'ammoniaque, provoquant ainsi la formation de l'oxalate d'ammonium au sein de la solution et précipitant par conséquent l'oxalate de calcium en l'absence d'oxalate de magnésium (supposé par eux non encore formé). Des variantes des deux procédés ont été utilisées.

Il est assez difficile de comparer exactement les indications données par les auteurs cités. Tous n'ont pas opéré avec la même donnée initiale, savoir la valeur dans la solution du rapport $\frac{Ca}{Mg}$. La grande majorité ayant cependant traité le cas $\frac{Ca}{Mg} < 1$, il n'est pas sans intérêt d'examiner comparativement les conditions de précipitation employées ou recommandées.

Facteurs Chimiques

CONCENTRATION EN OXALATE D'AMMONIUM. — D'une façon presque unanime, recommandation est faite d'employer un excès de ce réactif ; malgré cela, les quantités indiquées varient beaucoup. Les auteurs qui utilisent $C^2O^4Am^2$ indiquent cinq à vingt fois la quantité d'oxalate nécessaire pour la précipitation des deux métaux : Bach indique même que la quantité d'oxalate doit être égale à 100 fois celle de la magnésie présente en solution. La précipitation suivant la méthode de T. W. Richards est faite par les chimistes avec une concentration bien moindre d'oxalate, en général 1,5 à 3 fois la quantité théorique.

Il serait d'ailleurs surprenant de voir une divergence sur ce point que le réactif doit être en excès. Il faut noter cependant que T. W. Richards considère, dans la précipitation directe, l'excès d'oxalate d'ammonium comme nuisible, puisqu'il s'oppose à la dissociation de l'oxalate de magnésium, ce qui, d'après lui, provoque l'entraînement (V. tableau III). Je dois cependant

ajouter que G. Luff dans son travail systématique a souvent employé la quantité théorique d'oxalate d'ammonium.

Je note enfin, que les proportions de ce sel ne sont déterminées par aucune considération basée sur des faits : C'est plutôt une question de sentiment qui guide les auteurs et qui les fait rapporter cette proportion de réactif, soit à la quantité de magnésium, soit à la quantité totale $\text{Ca} + \text{Mg}$ existant dans la solution.

CONCENTRATION DU CHLORURE D'AMMONIUM. — Si les avis sont évidemment convergents au sujet de l'emploi de l'oxalate d'ammonium, ils divergent complètement quant à celui du chlorure d'ammonium, La plupart des chimistes, cependant, estiment son utilisation indispensable, sans apporter aucune raison à l'appui de leur opinion. R. Frésenius l'utilise dans cette séparation pour éviter que l'addition d'ammoniaque dans une solution du sel de magnésium n'y précipite de la magnésie (1).

T. W. Richards est plus explicite ; pour lui, le chlorure d'ammonium a d'abord une action dissociante sur l'oxalate de magnésium qui tend à se produire, d'autre part, il formerait avec ce sel des complexes solubles qui maintiendraient ainsi cet oxalate en solution.

Les auteurs partisans de l'addition de chlorure d'ammonium sont d'ailleurs en désaccord profond, quant aux quantités à ajouter : celles-ci varient de 0 à 100 fois la proportion des oxydes en solution, suivant les circonstances.

Enfin, certains chimistes combattent son emploi, comme F. Halla, E. Canals et G. Luff. D'après ce dernier, il provoquerait l'entraînement du magnésium.

1^o Milieu alcalin.

CONCENTRATION EN AMMONIAQUE. — Son emploi dans la séparation est encore plus controversé que celui du chlorure d'ammo-

(1) C'est un fait expérimental bien connu. Mais je crois que ce sont surtout les essais antérieurs qui sont cause de l'addition de chlorure d'ammonium ; l'élimination des autres métaux Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} d'une solution renfermant Ca et Mg ayant nécessité auparavant l'utilisation de HCl et NH_3 .

nium. Un grand nombre de chimistes, suivant R. Frésenius, en utilisent un petit excès, certains même considèrent qu'un grand excès est sans influence (R. F. Korte).

2^o *Milieu neutre.*

Quelques chimistes opèrent en milieu neutre : quelques-uns neutralisent la solution acide des sels de calcium et de magnésium par l'ammoniaque aussi exactement que possible. Ils opèrent en milieu neutre, généralement en présence du chlorure et de l'oxalate d'ammonium provenant de la saturation de HCl et $C^2O^4H^2$ par l'ammoniaque. (Blagdale, Kallauner et Preller, Benedetti-Pichler).

F. Halla opère la précipitation de la solution neutre, directement par l'oxalate d'ammonium sans ajouter de sels ammoniacaux inutiles en l'absence d'ammoniaque.

Certaines méthodes, recommandées d'ailleurs préconisent la séparation Ca-Mg en milieu acide (A.W.B). Là encore les avis sont partagés sur la proportion d'acide à utiliser ; l'acide doit être un acide faible, on emploie l'acide acétique. Les études faites au sujet de l'usage de cet acide ont conduit leurs auteurs à des opinions nettement contradictoires, certains rejetant complètement le principe même du milieu acide à cause de la dissolution d'une quantité non négligeable de calcium (O. Bruck, Murmann, G. Luff, Benedetti-Pichler), d'autres affirmant son emploi comme seul susceptible de s'opposer à l'entraînement du magnésium.

DILUTION. — L'opinion générale et naturelle est que la dilution doit être assez forte pour que l'oxalate de magnésium ne puisse précipiter ; la plupart ne formulent pas la raison de leur décision. Les limites données pour la dilution sont d'ailleurs assez éloignées et s'étagent entre 1/400 à 1/7500 de gramme de magnésium par litre.

Facteurs Physiques.

TEMPÉRATURE. — Quinze avis sont exprimés : 4 sont partisans de la précipitation à froid ; 9 estiment qu'elle doit avoir lieu à l'ébullition ; un, pense que la température de précipitation n'a

TABLEAU I

Auteurs et Date	Quantités de réactifs				Conditions de précipitation			
	Rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$	$\text{C}^{2+} \text{NH}_4^+$	NH_4Cl	NH_4OH	CH_3COOH	Température	Dilution et Égulation	Réactifs particuliers
Songhamin 1819								Réactifs particuliers
R. Frézierius 1857	1	9 g pour précipiter tout Ca et Mg	assez pour empêcher la précipitation de CaO et MgO	léger excès		à froid	assez dilué	9 g heures au maximum pour C^{2+} et Mg^{2+} 12 heures
Cossa 1869								2
Hérisman 1887	analyse de la magnésite calc.	4 fois le poids de MgO	6 fois le poids de MgO	assez pour alcal.			$\frac{1}{1000}$ pour Mg	2
Gillet 1901		15 à 20 fois la quantité théorique						1
T. Richardson 1901	1	excès insoluble	10 fois la q. de Mg	q. i. pour alcal.		ébullition	$\text{Mg} < \frac{1}{50}$ 0,25 Mg par litre	1
C. Stobberg 1901	1	gros excès (?)	quant. sup. (?)			ébullition	forte dilution	2
J. Bruch 1901					empêche la précipitation du calcium			
Ullé 1904		plus que pour précipiter tout CaO et MgO avec sans influence		mit à la sépa.	permet la précipitation totale de Ca	à froid	$\text{Mg} < \frac{1}{1000}$	12 heures
AWB 1904	petit	comme pour précipiter tout CaO et MgO avec sans influence	mit à la sépa.	mit à la sépa.	2 à 3% en volume	à froid		pas d'insoluble à point de précipitation pas d'insoluble à point de précipitation
Korte 1905	de 0,111 à 5	excès sans influence	excès sans influence	excès sans influence		à froid		1
H. Weber 1907	petit	comme AWB avec sans influence	100 fois poids MgO				$\text{Mg} < \frac{1}{1000}$ et forte agitation	pas d'insoluble à point de précipitation pas d'insoluble à point de précipitation
Blagdale 1909	petit	1,2 fois le poids de Ca et Mg	15 fois poids $\text{Mg} + \text{Ca}$	q. i. pour neutraliser $\text{C}^{2+} \text{H}^+$	2 à 3% en volume	ébullition	Mg environ $\frac{0,3}{1000}$	1 h. au plus 1 h. max.

Année	Chimiste	Composition	Préparation	Propriétés	Observations
1910	M. Mann	très petit	14 fois la quant. de MgO	en excès	14 fois la quant. de MgO
1911	Ch. Siebe	1	8 fois la quant. de MgO	en excès	8 fois la quant. de MgO
1914	N. Knight	quelconque	6 fois la quant. de MgO	en excès	6 fois la quant. de MgO
1912	O. Hallauer	très petit	10 à 30 fois la quant. de MgO	en excès	10 à 30 fois la quant. de MgO
1912	E. Dede	petit	93 fois la quant. de MgO	en excès	93 fois la quant. de MgO
1914	F. Halla	très petit	10 à 30 fois la quant. de MgO	en excès	10 à 30 fois la quant. de MgO
1914	C. Blomberg	très petit	10 à 30 fois la quant. de MgO	en excès	10 à 30 fois la quant. de MgO
1917	a. Ostruc	2	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO
1918	F. W. Winkler	2	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO
1921	Sutait	quelconque	13 fois la quant. de MgO	en excès	13 fois la quant. de MgO
1924	E. Canals	1	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO
192	Benedetti	1	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO
192	G. Siff	1	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO
192	G. Rodt	1	10 fois la quant. de MgO	en excès	10 fois la quant. de MgO

pas grande importance, enfin Kallauner et Preller opèrent à chaud (?)

AGITATION. — La presque totalité des chimistes n'envisagent pas l'action de ce facteur, par contre Dutoit et Grobet ont fondé sur lui seul un procédé de séparation du calcium et du magnésium, parfait à leur avis. Le fait est confirmé par Volmar, mais déclaré inexact par Benedetti-Pichler (1924).

Facteurs spéciaux.

TEMPS DE REPOS AVANT FILTRATION. — Sur ce point les auteurs sont aussi en complet désaccord : alors que certains d'entre eux recommandent une filtration immédiate, d'autres estiment qu'un repos est indispensable pour permettre la précipitation complète du calcium. Ce temps de repos est d'ailleurs très variable et peut atteindre 24 heures. Dans la plupart des cas, il a lieu à la température du laboratoire.

NOMBRE DE PRÉCIPITATIONS. — R. Frésenius, insiste d'une façon particulière sur l'utilité de deux précipitations. Parmi 14 avis exprimés nettement, 6 recommandent la double précipitation, 10 précisent qu'une seule séparation est nécessaire, Rodt et Kindscher, dans le cas d'une forte concentration en magnésium montrent que trois opérations successives ne permettent pas la séparation, car le calcium ne précipite plus. Quelquefois certains auteurs sont partisans d'une seule précipitation si $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$ est assez grand, de deux si ce rapport devient faible.

ADDITION DE RÉACTIFS PARTICULIERS. — C. Blomberg préconise l'addition de glycérine dont l'emploi diminuerait l'entraînement du magnésium.

RÉSUMÉ DE CETTE DISCUSSION. — Pour comparer facilement toutes les opinions émises, je les réunis dans le tableau I.

CHAPITRE DEUXIÈME

TRAVAUX MÉTHODIQUES FONDAMENTAUX (1)

SOMMAIRE : Exposé succinct - Tableau résumé - Conclusions

Je vais les examiner dans l'ordre chronologique :

1^o Travail de R. Frésenius.

La méthode de séparation donnée par le célèbre analyste et ses descendants est basée sur un certain nombre de travaux que j'indique ci-dessous.

1^o *La solution de chlorure de magnésium dissout de l'oxalate de chaux* : Traité d'analyse chimique quantitative, 7^e édition française, p. 1280 (ce travail a déjà paru dans la 4^e édition allemande de 1857).

Si l'on ajoute à une solution de chlorure de magnésium un peu de chlorure de calcium, puis un peu d'oxalate d'ammonium, la solution reste limpide. En augmentant légèrement la quantité d'oxalate, on voit peu à peu se former un léger précipité.

Dans les tableaux résumant les résultats obtenus, dans ces travaux j'ai exprimé avec la même unité (gramme et millimol. gr.) les quantités de réactifs utilisés. L'entraînement a été calculé par rapport à 100 parties de chaux introduite. Les conditions d'opération et les résultats sont donc comparables d'un auteur à l'autre.

Mais si l'on verse un excès de ce réactif, toute la chaux se précipite en entraînant toutefois de l'oxalate de magnésie. Il en résulte que, dans la séparation des deux bases, il faut de toute nécessité employer un excès d'oxalate d'ammonium, et en outre on doit s'attendre, en présence surtout d'une grande quantité de magnésie, à précipiter celle-ci avec la chaux.

2^o *Expériences relatives à la séparation de la chaux d'avec la magnésie* (loc. cit., p. 1281 ; ce travail figure déjà dans la 4^e édition allemande de 1857).

On fit usage pour ces essais des dissolutions suivantes : chlorure de calcium (10 cc. = 0 gr. 5618 CaCO_3), chlorure de magnésium (10 cc. = 0 gr. 250 MgO), chlorure d'ammonium (1 : 8), ammoniacque caustique à 10 pour 100 d' NH_3 , oxalate d'ammonium : une partie de sel pour 24 parties d'eau, acide acétique renfermant 30 % $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

La précipitation eut lieu à la température ordinaire. Le précipité d'oxalate de chaux était séparé par filtration au bout de 24 heures.

Je résume dans le tableau II, p. 18-19, les résultats obtenus par R. Frésenius. J'y ajoute des indications, calculées à partir des nombres donnés par cet auteur et qui me serviront plus loin pour la discussion de ce travail.

Frésenius ajoute : « Lorsqu'une dissolution renferme proportionnellement beaucoup de magnésium, on doit toujours craindre qu'avec l'oxalate de calcium il ne se précipite de l'oxalate de magnésie ou de l'oxalate double ammoniac-magnésien. »

Une seconde série d'expériences a montré que la solution chlorhydrique d'oxalate de magnésium, saturée par l'ammoniacque, laisse toujours précipiter ce sel, qu'on opère à froid ou à chaud.

Enfin une troisième série d'expériences fut faite à propos de la séparation de la chaux et de la magnésie, d'après la méthode indiquée ci-dessus, par double précipitation. Les dissolutions employées étaient les mêmes que plus haut, sauf celle de chlorure de magnésium qui renfermait 0 gr. 2182 de MgO dans 10 cc. : 10 cc CaCl_2 , 30 cc MgCl_2 , 20 cc. NH_4Cl , 300 cc. d'eau, 6 gouttes d'ammoniacque, un excès suffisant d'oxalate d'ammo-

nium. Résultats obtenus : $\text{CaCO}_3 = 0.5621$ et 0.5652 , en moyenne 0.5636 au lieu de 0.5618 . En outre 0.6660 et 0.6489 MgO (en moyenne 0.6574) au lieu de 0.6546 . (1)

Comme les recommandations relatives à la double précipitation n'avaient pas été prises en considération par les analystes de l'époque, R. Frésenius entreprit une recherche démonstrative sur une eau minérale de la vallée de Brohl. Il fit d'une manière très exacte le dosage de CaO et de MgO dans ces eaux et effectua deux essais : La solution claire de l'eau ne contenant plus que le calcium et le magnésium (en présence de NH_4Cl et NH_4OH) était additionnée d'oxalate d'ammonium en excès. Après 15 heures de repos à 20° le précipité était filtré, lavé, de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution obtenue, additionnée d'ammoniaque et d'un peu d'oxalate d'ammonium, précipitait $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$. Après nouveau repos, le précipité était filtré, lavé, séché, transformé en CaCO_3 et ce dernier pesé.

Les résultats ramenés à 1000 gr. d'eau analysée furent :

Après une seule précipitation :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	Moyenne
CaCO_3	0.368674	0.369315	0.368994
MgCO_3	1.030398	1.028798	1.029598

Après deux précipitations :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	Moyenne
CaCO_3	0.367109	0.366958	0.367033
MgCO_3	1.033699	1.033736	1.033718

Différence sur la moyenne :	+ 0.001961
	— 0.004120

Ce qui démontre l'entraînement du magnésium par le calcium dans la première précipitation et la nécessité, d'après Frésenius d'une seconde précipitation.

(1) Ces résultats sont exprimés en grammes.

TABLEAU II

Corps employés	Effet de la dilution		Excès NH_3	Excès AmCl
	1	2	3	4
MgO { en gramme	0.250	0.250	0.250	0.250
{ en milli mol. gr.	6.2	6.2	6.2	6.2
CaO { en gramme	0.3146	0.3146	0.3146	0.3146
{ en milli mol. gr.	5.62	5.62	5.62	5.62
NH_4Cl en milli mol. gr.	23.4	23.4	23.4	11.7
Eau en cm^3	50	150	150	150
$\text{C}^{20}_4\text{Am}^2$ en milli mol. gr.	5.96	5.96	5.96	5.96
NH_4OH en milli mol. gr.	4 g	4 g	5 g	4 g
Acide acétique	"	"	"	"
Volume total	100	200	210	240
Poids d'oxydes en gr.	0.3196	0.3175	0.3144	0.3165
MgO entraînée en gr.	0.0050	0.0029	0.0002	0.0019
Entraîne % : $100 \frac{\text{MgO}}{\text{CaO}}$	1.59	0.92	"	0.60
Concentr ^{on} en { MgO	62	31	29.5	25.8
{ milli mol. gr.				
{ par litre $\text{C}^{20}_4\text{Am}^2$	3.4	1.7	1.6	1.4
Sursaturation en MgC^{20}_4	22	11	17	9.4

TABLEAU II (suite)

Excès $\text{AmCl} + \text{NH}^3$	Excès Acide acétique	Excès de $\text{C}^{204}\text{Am}^2$			
		sol. acétique	sol. fort. alcal.	avec $\text{AmCl} + \text{NH}^3$	sol. faible acide
5	6	7	8	9	10
0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
0.3146	0.3146	0.3146	0.3146	0.3146	0.3146
5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
93.6	23.4	23.4	23.4	93.6	23.4
150	150	150	150	150	150
5.96	5.96	11.92	11.92	11.92	11.92
59	0	49	59	59	0
"	69	"	"	"	69
240	200	220	230	260	220
0.3143	0.3133	0.3162	0.3162	0.3197	0.3170
-0.0003	-0.0003	0.0016	0.0016	0.0051	0.0024
"	"	0.51	0.51	1.62	0.76
25.8	31	28.2	26.4	23.7	28.1
1.4	1.7	28.6	27.4	24.2	28.6
9.4	11	10	10	8.6	10

Travail de T. W. Richards, Ch. Mc Caffrey et Harold Bisbee.

Le mémoire (38) de ces auteurs contient les résultats d'expériences faites pour déterminer les valeurs de l'entraînement de l'oxalate de magnésie par l'oxalate de calcium.

Le point de départ réside dans un travail antérieur de T. W. Richards (84) qui l'avait conduit à admettre l'hypothèse que les phénomènes d'occlusion d'un sel reposent sur le partage de ce sel non dissocié entre le liquide et le solide.

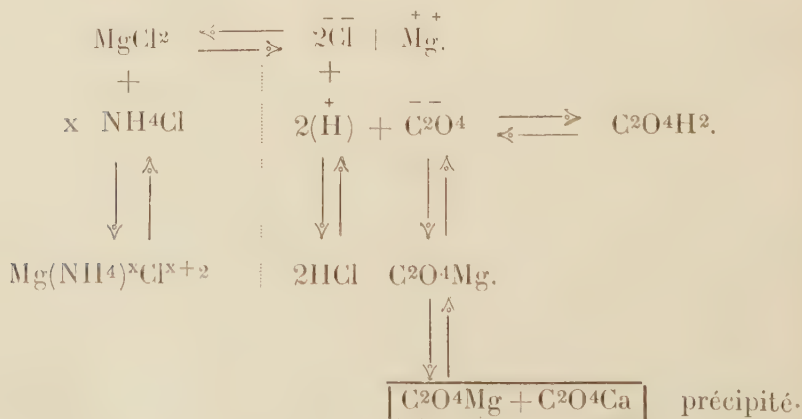
Dans la séparation Ca-Mg, l'entraînement du magnésium serait donc dû à l'oxalate de magnésium non dissocié existant dans la solution. Le but des auteurs a donc consisté à augmenter autant que possible la dissociation de cet oxalate par les moyens suivants :

1^o Précipitation de l'oxalate de calcium en présence de l'ion H qui s'empare de l'ion $C^{2-}O_4$ et par conséquent provoque la dissociation de $C^{2-}O_4Mg$.

2^o Addition de sels ammoniacaux dans la solution. Ces sels agissent d'abord comme les autres sels n'ayant pas d'ion commun avec $C^{2-}O_4Mg$, mais de plus, ils forment avec le magnésium des combinaisons complexes, solubles, ce qui élimine encore une partie des ions Mg et contribue à la dissociation de $Mg\ C^{2-}O_4$.

3^o Dilution de la solution qui provoque la dissociation de $C^{2-}O_4Mg$, l'action ionisante de l'eau est plus que proportionnelle à l'augmentation de la dilution.

T. W. Richards résume ses conceptions dans le schéma suivant qui est très clair :



Je remarquerai qu'il y a une différence essentielle entre la manière de comprendre la formation des complexes ammoniacomagnésiens de T. W. Richards et la traduction qu'en donne Treadwell.

Pour Richards, le complexe ammoniacomagnésien est un chlorure ; d'après Treadwell ce serait un oxalate. L'explication de Richards est très logique : le complexe formé $Mg(NH_4)^xCl^{x+2}$ éloigne des ions Mg qui, disparaissant de la solution, permettent une nouvelle dissociation de C_2O_4Mg . D'après Treadwell, l'oxalate double formé, soluble, (complexe non dissocié) *ne serait pas entraîné*. Il accepte, par contre, l'hypothèse de Richards admettant que l'entraînement est précisément proportionnel à la concentration de l'oxalate de magnésium non dissocié dans la solution. Il y a là une contradiction assez choquante et inacceptable.

Les expériences de T. W. Richards, Ch. F. Mac Caffrey et Harold Bisbee sont résumées dans les tableaux ci-avant. J'y ajoute, comme pour le travail de Frésenius, quelques indications calculées à partir des résultats donnés, indications qui faciliteront la discussion des résultats transcrits.

Les conclusions de l'étude sont les suivantes : Plus la proportion d'oxalate de magnésium est grande, plus l'erreur due à l'entraînement sera petite, ce qui est d'accord avec l'hypothèse émise par l'auteur.

Cette précipitation de l'oxalate de magnésie se produit non seulement lors de la formation du précipité d'oxalate de calcium, mais même après celle-ci. Cependant l'entraînement est alors beaucoup plus lent : en pratique, il ne faudra pas attendre trop longtemps avant d'effectuer la filtration.

L'oxalate de calcium a une solubilité dans l'eau pure assez forte (100 cc. dissolvent à 95°, 50°, 20° environ 1 $\frac{m}{m}$ gr. 4, 0 $\frac{m}{m}$ gr. 95, 0 $\frac{m}{m}$ gr. 68 de ce sel anhydre) pour que dans une analyse exacte, des erreurs notables puissent se produire. Cette solubilité est diminuée par addition aux eaux de lavage d'oxalate d'ammonium : elle n'est pas annulée.

Pratiquement on effectuera une bonne séparation Ca-Mg en opérant de la manière suivante :

TABLEAU III

Corps utilisés	Témoins		Solution acide		Excès d'AmCl		Excès de $C^{20}H^{4}Am^2$	
Conditions d'opération	1	2	3	4	5	6	7	8
MgO { en gramme	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692
MgO { en milli mol. gr.	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
CaO { en gramme	0.2358	0.2358	0.7074	0.7074	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358
CaO { en milli mol. gr.	4.2	4.2	12.6	12.6	4.2	4.2	4.2	4.2
AmCl en milli mol. gr.	1	"	"	"	37.3	37.3	37.3	37.3
$Am^2C^{20}H^4$ en milli mol. gr.	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05	17.8	17.8
Volume total	200	200	237	237	200	200	200	200
Repos avant filtration (en heures)	16	16	16	16	16	16	16	16
Toids d'oxydes pesés	0.2743	0.2647			0.2376	0.2364	0.2390	0.2390
Toids MgO : entraînée	0.0385	0.0289	0.0036	0.0041	0.0018	0.0006	0.0032	0.0035
Entraînement % : $100 \frac{MgO}{CaO}$	16.4	10.1	0.88	1	0.77	0.25	1.36	1.48
Concentration initiale (MgO en milli mol. gr. par litre	21	21	17.7	17.7	21	21	21	21
$C^{20}H^4Am^2$	14	14	12	12	14	14	68	68
Nombre de précipitations	1	1	2	2	1	1	1	1
Sursaturation en $C^{20}H^4Mg$	7.6	7.6	7	7	7.6	7.6	7.6	7.6

TABLEAU III (suite)

Solution acide neutralisée par AmOH concentrée pour précipitation					Solution acide neutralisée par AmOH diluée pour obtenir la précipitation						Influence du temps de contact entre précipité et solution				
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1692	0.1077	0.1077	0.1077	0.1077	0.1077
4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2					
0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.2358	0.1496	0.1496	0.1496	0.1496	0.1496
4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2					
55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	55.9	?	?	?	?	?
17.8	17.8	17.8	17.8	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	?	?	?	?	?
>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	800	800	>200	>200	>200	>200
16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	1/2	3/4	24	48	80
0.2373	0.2383	0.2384	0.2387	0.2375	0.2374	0.2369	0.2380	0.2370	0.2369	0.2371	0.1488	0.1492	0.1501	0.1507	0.1511
0.0015	0.0025	0.0026	0.0029	0.0017	0.0016	0.0011	0.0022	0.0021	0.0011	0.0013	-0.0008	-0.0004	0.0005	0.0011	0.0015
0.60	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.5	0.9	0.9	0.42	0.54	-0.53	-0.27	0.33	0.39	0.54
<21	<21	<21	<21	<21	<21	<21	<21	<21	5.25	5.25	<21	<21	<21	<21	<21
68	68	68	68	157	157	157	157	157	39.3	39.3	?	?	?	?	?
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	<7.6	1.9	1.9	5	5	5	5	5

On ne devra pas utiliser des solutions de concentration en magnésium supérieures à N /50. A la solution on ajoutera 10 fois la quantité équivalente de chlorure d'ammonium, puis une quantité d'acide oxalique suffisante pour saturer le calcium. Auparavant on additionnera la solution d'acide chlorhydrique, de 3 à 4 fois la quantité d'acide oxalique utilisée, pour éviter la dissociation de cet acide. A la solution bouillante et additionnée de quelques gouttes de méthylorange, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque très étendue, de façon à arriver à la neutralisation en 1 /2 heure environ.

Ensuite, on ajoute un gros excès d'oxalate d'ammonium et on abandonne pendant 4 heures. Le précipité est lavé avec soin avec de l'eau chargée d'oxalate d'ammonium.

Expériences de Kallauner et Preller

Ces deux chimistes font observer que les données connues, sur la séparation Ca-Mg, d'après les expériences antérieures, prouvent que les résultats les meilleurs sont obtenus lorsque les conditions suivantes sont réalisées :

Faible concentration de la solution ;

Présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium ;

Présence d'un excès d'oxalate d'ammonium ;

1^o Filtration du précipité après un court repos demandé par une seule précipitation.

2^o Filtration du précipité après un temps beaucoup plus long, s'il y a eu double précipitation.

Ces chimistes se sont donc proposés de revoir les points sur lesquels l'accord n'était pas encore établi. Dans les travaux qui suivent, ils ont cherché à élucider l'action des différents facteurs de la précipitation sur la séparation : concentration des réactifs, température, temps, .

Ils ont complété leur travail en répétant les expériences faites par leurs prédécesseurs, selon les indications de ceux-ci, soit dans le cas où les quantités de calcium et de magnésium sont du même ordre, soit dans le cas où de petites quantités de calcium se trouvent à côté de grandes quantités de magnésium.

Les tableaux IV p. 25 et 26 résument les conditions et résultats d'expériences.

Nota. — Dans toutes ces expériences, la concentration de la magnésie était la même : 0 gr. 1975 MgO soit 4,9 millimoléculesgrammes.

Les conclusions de Kallauner et Preller sont les suivantes :

1^o Les méthodes employées lorsque le calcium est en quantité plus grande que le magnésium sont aussi appropriées à la séparation du cas inverse (peu de calcium, 2 à 3 % environ à côté de beaucoup de magnésium) en opérant suivant les indications précédentes. Parmi ces méthodes les auteurs recommandent particulièrement celle de Frésenius (précipitation par $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ à chaud) et celle de T. W. Richards. En moyenne les différences oscillent dans des limites comprises entre 0,2 et 0, 15 %.

2^o Lorsqu'on a à séparer dans une solution de petites quan-

TABLEAU IV — O. KALLAUNER

Corps employés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CaO { en gramme	0.0046	0.0046	0.0055	0.0044	0.0036	0.0111	0.0559	0.0039	0.0044	0.0047	0.0044	0.0040	0.0045
CaO { en m/mol.gr.	0.082	0.082	0.098	0.078	0.065	0.193	0.997	0.070	0.078	0.083	0.078	0.072	0.081
NH ⁴ Cl en m/mol.gr.	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	48	"	"
Volume de solution	60	110	100	250	90	90	90	100	250	100	100	100	250
C ² O ⁴ NH ⁴ { en m/mol.gr.	4.89	4.89	4.89	4.89	7.97	8.23	9.80	4.89	4.89	4.89	4.89	4.93	4.93
NH ³ en m/mol.gr.	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Repos avant filtration	4	4	12	12	12	12	12	4	4	4	4	12	12
Poids d'oxydes pesés en gr.	0.0448	0.0048	0.0059	0.0043	0.0139	0.0202	0.0987	0.0043	0.0040	0.0041	0.0042	0.0038	0.0040
Poids MgO entraînés	0.0402	0.0002	0.0004	0.0001	0.0103	0.0091	0.0428	0.0004	-0.0004	-0.0006	-0.0002	-0.0002	-0.0005
Enchaînement % 100 $\frac{\text{MgO}}{\text{CaO}}$	8.75	4.3	7.3	"	286	83	77	10.2	"	"	"	"	"
Concentration initiale en m/mol.gr. par litre { MgO	81.6	44.5	49	19.6	54.4	54.4	54.4	49	19.6	49	49	49	19.6
Concentration initiale en m/mol.gr. par litre { C ² O ⁴ Am ²	80.5	44	48	19.2	88	89.2	97.7	48.2	19.2	48.1	48.1	48.6	19.4
Nombre de précipitations	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
Sursaturation en MgC ² O ⁴	10	6	6.5	2.8	6.5	6.5	6.25	6.5	2.8	6.6	6.5	6.5	2.8

1
15
effectuée à la température ordinaire

TABLEAU IV (suite)

14	15	16	17	18		19	20	21	22	23	24	25	26	
0.0038	0.0112	0.0539	0.0039	0.0112	14-18 effectuées à chaud 30 secondes de chauffage après précipitation	0.005	0.0048	0.0043	0.0050	0.0045	0.0049	0.0044	0.0044	Opérations 19 à 26 à la température ordinaire
0.067	0.200	0.961	0.070	0.200		0.089	0.085	0.077	0.090	0.081	0.088	0.078	0.078	
4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		0	0	0	0	19.1	19.1	48	48	
100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100	100	
7.75	7.75	7.75	7.75	7.75		1.25	3.75	6.25	11.25	1.25	3.75	1.25	3.75	
"	"	"	"	"		"	"	"	"	"	"	"	"	
4	4	4	4	4		4	4	4	4	4	4	4	4	
0.0247	0.0454	0.0741	0.0038	0.0108		0.0037	0.0051	0.0053	0.0054	0.0036	0.0063	0.0025	0.0049	
0.0209	0.0342	0.0202	-0.0001	-0.0004		-0.0013	0.0003	0.0010	0.0004	-0.0009	0.0014	-0.0019	0.0005	
550	304	37.5	"	"		"	6.25	23.2	8	"	28.6	"	11.4	
49	49	49	49	49		49	49	49	49	49	49	49	49	
76.8	75.5	68	76.8	75.5		11.6	36.7	61.7	111.6	11.7	36.6	11.7	36.7	
1	1	1	2	2		1	1	1	1	1	1	1	1	
5.8	5.8	5.8	5.8	5.8		7.3	7.2	7.15	6.9	7.3	7.2	7.3	7.2	

TABLEAU IV (suite)

Corps Employés	27	28	29	30	31	32	33	34		35	36	37	38
CaO en grammes en m/mol gr.	0.0050	0.0043	0.0047	0.0037	0.0042	0.0044	0.0047	0.0047	Experiences 27 à 34 Précipitation faite à chaud	0.0043	0.0043	0.0112	0.055
	0.089	0.077	0.083	0.066	0.075	0.079	0.083	0.084		0.076	0.077	0.200	0.98
NH^4Cl en m/mol gr.	"	"	"	"	19.1	19.1	48	48		19.1	19.1	19.1	19.1
Volume total	100	100	100	100	100	100	100	100		500	500	500	500
$\text{C}^{204}\text{NH}^4$ H_2O en m/mol gr.	7.25	3.75	6.25	11.25	1.25	3.75	1.25	3.75	Experiences 27 à 34 Précipitation faite à chaud	9.35	9.35	11.35	23.3
NH^3 en m/mol gr.	"	"	"	"	"	"	"	"		"	"	"	"
Repos avant filtrat	4	4	4	4	4	4	4	4		4	4	4	4
Poids d'oxydes pesés	0.0032	0.0069	0.0392	0.0430	0.0009	0.0066	0.0012	0.0062		0.0049	0.0043	0.0110	0.050
Poids MgO entraînée	0.0018	0.0026	0.0345	0.0393	0.0033	0.0022	0.0035	0.0015	Experiences 27 à 34 Précipitation faite à chaud	0.0006	0.0000	0.0002	0.001
Entraînement %	"	60.5	734	836	78.5	50	"	32		14	0	"	29
Concentration initiale en	49	49	49	49	49	49	49	49		9.8	9.8	9.8	9.8
MgO milli mol gr. par litre $\text{C}^{204}\text{Am}^2$	11.6	36.7	61.7	112	11.8	36.7	11.7	36.7		18.5	18.5	22.3	45.3
Nombre de précipitations	1	1	1	1	1	1	1	1	Experiences 27 à 34 Précipitation faite à chaud	1	1	1	1
Insaturation en Mg C^{204}	6.9	6.6	6.8	6.6	7.1	7.3	7	6.7		1.5	1.5	1.5	1.5

TABLEAU IV (suite)

39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
0.0047	0.0042	0.0042	0.0039	0.0045	0.0043	0.0044	0.0047	0.0043	0.0041	0.0044	0.0041	0.0041
0.084	0.075	0.075	0.069	0.080	0.077	0.079	0.083	0.075	0.073	0.079	0.073	0.073
48	48	48	48	49.1	21	21	21	21	23.9	23.9	23.9	23.9
500	500	500	500	500	200	200	200	200	200	200	200	200
9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	12.9	12.9	12.9	12.9	13 ?	13 ?	13 ?	13 ?
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
4	12	12	4	4	4	4	14	14	1 1/2	1 1/2	2	2
0.0037	0.0039	0.0035	0.0030	0.0041	0.0039	0.0034	0.0042	0.0036	0.0044	0.0046	0.0042	0.0042
0.0010	-0.0003	-0.0007	-0.0009	-0.0004	-0.0004	-0.0010	-0.0005	-0.0007	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001
"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.3	4.5	2.4	2.4
9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
18.6	18.5	18.5	18.5	18.5	64.1	64.1	64.1	64.1	65 ?	65 ?	65 ?	65 ?
1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.1	3.1	3.1	3.1	3.7	3.7	3.7	3.7

Experiences 35 à 41 d'après les données de Richards

42-43 d'après les données de Richards mais avec deux précipitations

44 à 47 selon Hefelmann

48 50 selon A W B

tités de calcium, de grandes quantités de magnésium, la méthode bien étudiée de A. W. B. est excellente ; celle de Hefelmann peut aussi être utilisée, quoique moins bonne.

3° Toutes les méthodes citées reposent sur les erreurs de compensation.

4° De nos recherches, il ressort que les préjugés des différents auteurs (Scheerer, Hundeshagen, Murmann, etc.) contre l'emploi des différentes méthodes à l'oxalate, lorsque la concentration du magnésium est beaucoup plus forte que celle du calcium ne sont pas fondées.

Expériences de R. F Korte. Solutions solides.

Ce chimiste précipitait toujours dans le même volume, une solution de concentration, constante en calcium, variable en magnésium, par l'oxalate d'ammonium à l'ébullition. La liqueur était légèrement alcalinisée par l'ammoniaque.

Le précipité obtenu était lavé, puis dissous dans l'acide nitrique dilué, l'acide oxalique mis en liberté titré par KMnO_4 . La petite proportion d'acide nitrique n'influe pas sur le titrage

Conditions d'opération. — Le précipité d'oxalate de calcium était laissé quatre heures au repos avant sa filtration, lavé deux fois par décantation avec une solution chaude d'oxalate d'ammonium à 1 %. L'opération se terminait par quatre lavages sur filtre à l'eau froide. Ces conditions furent rigoureusement celles de toutes les opérations détaillées ci-dessous.

Solutions employées :

Solution A: CaCl_2 , telle que 100 cc. contiennent 1 gr. CaO .

Solution B : $\text{NO} \frac{2}{3} \text{Mg.6H}_2\text{O}$, telle que 100 cc. contiennent 1 gr. MgO .

Solution KMnO_4 standardisée, 200 cc. oxydent 1 gr. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, anhydre. 32 cc. 15 de cette solution correspondent à 10 cc. de solution A.

Solution précipitante : Solution normale d'oxalate d'ammonium.

Solution pour empêcher la précipitation de Mg : solution de chlorure d'ammonium (normale) ajoutée en proportion égale à la solution B.

Voir pages 32-33, le détail des opérations effectuées.

Nota. — La quantité de chaux utilisée était toujours la même : 0,05 gr. CaO soit 0,891 millimoléculesgrammes ; le volume total 165 cm³ ; enfin toutes les filtrations furent précédées d'un repos de 4 heures. Une seule précipitation fut faite.

L'auteur qui a fait une étude assez approfondie des cas d'entraînement, arrive aux conclusions suivantes dans le cas particulier que j'étudie :

Quand des poids égaux de MgO et de CaO sont contenus dans la solution, l'occlusion atteint à peine 2 % du poids total. La proportion du Mg occlus augmente d'abord proportionnellement à la quantité introduite, puis plus rapidement que cette quantité : pour des proportions 2, 3, 4 fois plus grandes de MgO que de CaO, l'occlusion de MgO est respectivement 3, 4, 5, fois plus forte. Ceci jusqu'aux proportions 5 CaO pour 36 MgO pour lesquelles l'oxalate de magnésium précipite. L'auteur ajoute : ce fait paraît être dû à l'action du contact et de la sursaturation : avant que le point de séparation de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ solide soit atteint, il est sans importance que le liquide reste en contact avec le précipité, l'occlusion reste constante que ce contact soit de 4 ou de 60 heures ; mais si on atteint la limite d'occlusion, alors la quantité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ précipitée, croît rapidement avec le temps de contact. Une expérience est citée pour démontrer ce fait.

Une solution contenant dans 165 cc. : 0 gr. 05 CaO, 0,5 gr. MgO traitée par $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ a donné après 4 heures de repos un précipité renfermant 0 gr. 0745 de magnésie, et après 60 heures, 0 gr. 1252.

Un grand excès de chlorure d'ammonium, d'oxalate d'ammonium, d'ammoniaque, la précipitation à froid ou à chaud, n'ont d'après Korte, aucune influence sur l'entraînement.

L'auteur fait remarquer en outre que $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ précipité avec CaC_2O_4 adhère très fortement à ce dernier. Il est très difficile à éliminer par des lavages répétés à l'eau bouillante ; cette observation est importante, car $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ libre est

promptement soluble dans l'eau chaude. La conclusion de R. F. Korte est en faveur d'une formation de solution solide, mais il estime aussi qu'il serait nécessaire de faire des essais plus démonstratifs pour pouvoir conclure.

TABLEAU V — R. F. KORTE

Corps employés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MgO										
{ en grammes	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
{ en millimol. gr.	0,00	0,248	0,496	0,744	0,992	1,49	1,98	2,48	2,97	3,47
en milli mol. gr.	0	1	2	3	4	6	8	10	12	14
$\text{Ca}^{2+}\text{Am}^{2+}$ en milli mol gr.	5	55	6	6,5	7	8	9	10	11	12
Poids MgO entraîné	0,00	0,00034	0,00056	0,00072	0,0009	0,0011	0,0013	0,0016	0,0018	0,0020
Entraînement % : $100 \frac{\text{MgO}}{\text{CaO}}$	0	0,68	1,12	1,44	1,8	2,2	2,6	3,2	3,6	4
Concentration initiale										
en millimol gr. par litre										
{ MgO	0	1,503	3,006	4,509	6,012	7,02	12,02	15,03	18,04	21,04
{ $\text{Ca}^{2+}\text{Am}^{2+}$	30,30	27,5	30,90	34	37,4	43,1	49	55,2	61,2	67,3

Au point de vue pratique, l'auteur pense que dans le cas où le magnésium est en très faible proportion par rapport au calcium, l'occlusion est très petite ; avec beaucoup de Mg, il est nécessaire de redissoudre le précipité des deux oxalates et de recommencer la précipitation.

Expériences de E. Murmann

Cet auteur a consacré une étude au dosage du Ca en présence du Mg, particulièrement dans le cas où la quantité de Ca est faible vis-à-vis de celle de Mg.

Je résume ci-dessous les vues de ce chimiste, dans l'ordre où il les a exposées lui-même :

Les méthodes à l'oxalate (en solution acide ou basique) donnent d'assez bons résultats si les quantités de Ca et de Mg

TABLEAU V (*suite*)

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0,16	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44
3,96	4,46	4,96	5,45	5,94	6,44	6,94	7,44	7,92	8,42	8,92	9,42	9,92	10,41	10,92
16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
0,0022	0,0026	0,0029	0,00294	0,0033	0,0036	0,0038	0,0040	0,0043	0,0045	0,0047	0,0137	0,0290	0,0487	0,0716
4,4	5,2	5,8	5,88	6,6	7,2	7,6	8	8,6	9	9,4	27,4	58	97,4	143,2
24,04	27,05	30,06	33,06	36,06	39,07	42,07	45,07	48,08	51,09	54,10	57,11	60,12	63,13	66,15
73,4	79,4	85,5	90,6	97,6	103,7	109,7	115,8	121,9	127,9	134	140	146,1	152,1	158,2

s'équivalent approximativement. Il n'en est plus de même si Ca est en quantité très faible vis-à-vis de Mg (par exemple 2 % CaO, 80 % MgO). L'auteur observe que cette méthode de dosage laisse toujours à désirer, car CaO dosée contient MgO et réciproquement ; de plus, le chlorure d'Am en présence duquel on opère dissout les deux oxalates, de façon sensible, empêchant une séparation nette.

Le cas où Ca se trouve en présence de beaucoup de Mg a été examiné pratiquement par l'auteur. A ce sujet il observe que la double précipitation qui a été préconisée ne résout pas la question.

TABLEAU VI — MURMANN

Expé- rience n°	Employé CaO en gr. et en m/mol.gr.	Etat et traitement de la solution	Employé solution, concentr. de AmCl	CaO pesée en m/mol.gr.	Remarques
1	0,004 0,0072	milieu fortement acétique. précipitation à froid. repos 24 heures. Volume 70 ^{cc}	5 ^{cc}		
2	0,004 0,0072	Comme ci. dessous plus benzoate d'ammonium. à froid. 6 ^h de repos	5 ^{cc}	0,1	forte teneur en MgO du ppté
3	0,0031 0,0056	solution très faiblement acétique - précipitation d'abord à froid puis à chaud 12 heures de repos. volume 70 ^{cc}	5 ^{cc}	0,051	forte teneur en MgO du ppté
4	0,0028 0,0050	solution fortement citrique	5 ^{cc}		
5	0,0028 0,0050	addition de beaucoup d'oxalate d'ammonium.	5 ^{cc}	beaucoup	forte teneur du ppté. en MgO
6	0,0035 0,0063	solution faiblement chlorhydrique. additionnée d'oxalate d'ammonium. Volume. 70 ^{cc}	5 ^{cc}	0,5	
7	0,0045 0,0080	Comme ci - dessous plus alcool Comme G, plus 3 ^{cc} Am ² C ² O ⁴ , plus soude. un peu plus que pour la saturation. Volume: 70 ^{cc} . puis soude jusqu'à fort trouble, filtration, lavage avec C ² O ⁴ Am ² jusqu'à dissolution C ² O ⁴ Mg.	5 ^{cc}		précipité colloïdal infiltirable
			méthyl orange	1,0 2,4 total: 3,4	très peu de MgO
8	0,0045 0,0080	Comme 7. plus 3 ^{cc} sol. concentrée C ² O ⁴ H ² avec soude additionnée jusqu'à faible trouble persistant. Volume 70 ^{cc} repos: 24 heures	méthyl orange	3,1	très peu de MgO

TABLEAU VI (suite)

Expé- rience n°	CaO employé en gr. et m/mol. gr.	Etat et traitement de la solution	Solution concentrée AnCl	Addition de	CaO pesée en milligr.	Remarques
9	0,0040 0,0071	Comme 6, plus 3 ^{cc} C ² O ⁴ H ² avec soude additionnée jusqu'à faible trouble persistant. Volume 70 ^{cc} . repos 24 heures		méthyl orange	beaucoup	forte teneur du précipité en MgO
10	0,0042 0,0075	sol. + 5 ^{cc} sol. conc. C ² O ⁴ H ² + soude jusqu'à trouble à peine visible 200 ^{cc} = volume repos 24 ^h repos encore 4 ^h		méthyl orange	2,0 1,2 3,2	chaux contient un peu MgO chaux total
11	0,0028 0,0050	sol. + 3 ^{cc} sol. conc. C ² O ⁴ H ² neutralisée par soude + 2 ^{cc} soude concentrée Repos 24 heures. Volume: 100 ^{cc}		méthyl orange après C ² O ⁴ An ²	beaucoup	
12	0,0037 0,0066	3 ^{cc} sol. conc. C ² O ⁴ H ² neutralisée par soude, plus 3 ^{cc} soude concentrée. Vol. 70 ^{cc} 24 ^h de repos. 2 ^h dans bain-marie avec addition d'ammoniaque		méthyl orange	4,5 beaucoup	Contient un peu MgO
13	0,0044 0,0073	2 ^{cc} sol. chaude conc. C ² O ⁴ H ² ébullition neutralisatrice lente par l'ammoniaque 2 ^h sur le b. marie, après repos à froid jusqu'au lendemain. Volume. 200 ^{cc}	5 ^{cc}	méthyl orange	1,8 et sur cela 0,3 CaO	Il ne se sépare presque rien sur le bain-marie en majeure partie MgO
14	0,0040 0,0071	d'après Broadwell 400 ^{cc}	5 ^{cc}	5 ^{cc} sol. 3 volumes C ² O ⁴ An ² et méthyl orange	0,4	d'abord 2 ^h à chaud, puis 2 ^h à froid Il ne reste rien séparé à chaud
15	0,0035 0,0062	Solution plus 37 ^{cc} HCl, 50 ^{cc} eau 100 ^{cc} alcool à 90%, plus 1 ^{cc} sol. conc. C ² O ⁴ H ² puis neutral. par NH ³ chiffage. 5 heures de repos	5 ^{cc}	méthyl orange	15,7	difficilement filtrable

Après la deuxième opération, le précipité d'oxalate de calcium renferme toujours de la magnésie, tandis que du calcium entre à nouveau en solution à cause de l'action d' AmCl dont on emploie encore des quantités considérables. En solution acétique, la solubilité des deux oxalates en présence de AmCl , est loin d'être négligeable, mais aucun chiffre n'est cité.

Voici les essais faits et résumés par Murmann : Dans chaque opération étaient employées 3 cm^3 d'une solution Mg Cl_2 contenant 0 gr. 5547 MgO (sauf l'opération n° 12 où 5 cc. d'une solution concentrée de SO_4Mg furent utilisés), un poids de CaCO_3 (pureté : 99.78 % CaO) variant de 5 à 8 milligrammes, était dissous dans 3 gouttes d'acide chlorhydrique pur

Murmann montre ensuite jusqu'à quel point la séparation de Ca et de Mg dans les circonstances indiquées, offre peu de certitude. Il observe que malgré des précipitations successives, l'oxalate de calcium obtenu contient toujours du magnésium. De plus, chaque addition de chlorure d'ammonium fait entrer du calcium en solution.

Le même auteur a étudié la méthode de Classen qui précipite en milieu neutre la solution contenant Ca et Mg par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ en présence de chlorure de potassium : il a également obtenu par ce procédé de très mauvais résultats.

Murmann a essayé de séparer Ca et Mg , toujours dans le cas de faibles quantités de calcium à côté de grandes quantités de Mg , en se basant sur la différence de solubilité MgO et CaO , MgO restant insoluble, tandis que la petite quantité de chaux à doser rentrerait en solution. La précipitation de la magnésie fut essayée par la baryte. Les résultats obtenus furent très mauvais. D'après l'auteur, la chaux, à froid ou à chaud, est retenue par le sulfate de baryum lors de la précipitation de la solution ne contenant plus que Ca et Ba .

Murmann s'est alors tourné vers la séparation de Mg et Ca à l'état de sulfates, par l'alcool.

Expériences de G. Luff.

L'auteur, d'après ses observations, estime qu'il faut considérer une série de facteurs sur l'influence desquels nous ne savons rien ou presque.

Il pense qu'un grand rôle est joué par la quantité totale des ions à séparer dans l'analyse, par les proportions quantitative. respectives de calcium et de magnésium, par le degré de dilutions

Il estime en outre, que l'influence de la température, celle de la teneur en sel d'ammonium du liquide à traiter, celles de la nature et de la quantité des réactifs précipitants, sont à envisager.

La proportion d'ammoniaque doit être considérée également : ce corps favorise la précipitation de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$, notamment pour les fortes dilutions. Enfin on doit examiner l'influence de la durée de digestion, car de petites quantités de calcium ne se séparent que longtemps après la précipitation. Cependant on ne doit pas oublier, dans cette éventualité, qu'une longue digestion à chaud peut provoquer un entraînement d'oxalate de magnésium.

Partie expérimentale.— Il fut toujours utilisé 0,20 à 0 21 gr. $\text{Ca} + \text{Mg}$. Dans chaque recherche, composée de trois expériences, les proportions relatives de Ca et Mg étaient modifiées. $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ fut pesé en temps que sulfate d'abord, puis plus tard directement en $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$, H^2O .

La séparation a été étudiée :

a) en milieu légèrement ammoniacal : 1^o en l'absence de sels d'ammonium ; 2^o en présence de sels d'ammonium.

b) en milieu légèrement acétique : 3^o en l'absence de sels d'ammonium ; 4^o en présence de sels d'ammonium.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous qui contient, en outre, divers chiffres qui faciliteront la discussion des expériences citées.

TABLEAU VII — G. LUFF

		1			2			3			4
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		a	b	c	a	b	c	a	b	c	c
MgO	en grammes	0,0152	0,1520	0,304	0,0152	0,1520	0,3040	0,0152	0,1520	0,304	0,304
	en millimol. gr.	0,378	3,78	7,56	0,378	3,78	7,56	0,378	3,78	7,56	7,56
CaO	en grammes	0,28	0,14	0,014	0,28	0,14	0,014	0,28	0,14	0,014	0,014
	en millimol. gr.	5	2,5	0,25	5	2,5	0,25	5	2,5	0,25	0,25
Am Cl.	en millimol. gr.	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Am ² C ² O ⁴	en millimol. gr.	11,8	5,9	2,95	11,8	5,9	2,95	11,8	5,9	2,95	11,8
Volume total de solution		100	100	100	200	200	200	200	200	200	200
Saturatation en C ² O ⁴ Mg		1,05	10,5	21	0,50	5,25	10,5	0,50	5,25	10,5	7
Poids MgO entraînée		0,0017	0,0038	"	0,0004	0,0004	"	"	"	0,615	0,0008
MgO entraînée % de CaO introduite		0,6	2,7	"	0,15	0,3	-1	"	"	538	7
Concentration initiale en millimol. gr. pure libre	MgO	3,78	37,8	75,6	18,9	18,9	37,8	18,9	18,9	37,8	1,26
	C ² O ⁴ Am ²	68	34	27,5	34	17	13,6	48,5	61	72	48

TABLEAU VII (suite)

[illegible]

TABLEAU VII (suite)

10			11			12				13		14		
26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
a	b	c	a	b	c	c	c	c	c	a	b	a	b	c
0,0152	0,152	0,304	0,0152	0,152	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	0,0152	0,152	0,0152	0,152	0,304
0,378	3,78	7,56	0,378	3,78	7,56	7,56	7,56	7,56	7,56	0,378	3,78	0,378	3,78	7,56
0,28	0,14	0,014	0,28	0,14	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,28	0,14	0,28	0,14	0,014
5	2,5	0,25	5	2,5	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	5	2,5	5	2,5	0,25
186	186	186	186	186	186	0	0	186	372	186	186	186	186	186
4,96	2,48	0,248	4,96	2,48	0,248	14	14	14	14	14	14	11,2	11,2	11,2
230	230	230	200	200	200	200	300	400	400	400	400	400	400	400
0,8	8	16	0,52	5,25	10,25	0,525	0,35	0,26	0,25	0,52	5,25	0,26	2,6	5,2
0,032	0,0265	"	"	"	"	0,0003	"	0,0007	"	"	"	"	0,025	"
1,15	19	-4	-0,4	-0,5	-3	2	-4	+4	-13	-10,2	-2,3	-0,2	1,8	-4
1,64	16,4	32,8	1,89	18,9	37,8	37,8	28,3	18,9	18,9	0,95	9,5	0,95	9,5	18,9
0	0	0	0	0	0	32	68,7	45,8	34,4	34,4	22,5	28,8	15,5	21,7

TABLEAU VII (fin)

15			16		17			18			19			20		
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	
b	c	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	
152	0.304	0.152	0.304	0.0152	0.152	0.304	0.0152	0.152	0.304	0.0152	0.152	0.304	0.0152	0.152	0.304	
3.78	7.56	3.78	7.56	0.378	3.78	7.56	0.378	3.78	7.56	0.378	3.78	7.56	0.378	3.78	7.56	
0.14	0.014	0.14	0.014	0.28	0.14	0.014	0.28	0.14	0.014	0.28	0.14	0.014	0.28	0.14	0.014	
5	0.25	2.5	0.25	5	2.5	0.25	5	2.5	0.25	5	2.5	0.25	5	2.5	0.25	
186	186	186	186	186	186	186	0	0	0	186	186	186	186	186	186	
11.2	11.2	11.2	11.2	?	?	?	?	?	?	?	?	?	11.2	11.2	11.2	
100	100	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	400	400	400	
27.6	6.9	13.8	0.52	5.25	10.5	0.7	7	14	0.52	5.25	10.5	0.26	2.6	5.2		
0.1670	0.0041	0.0820	"	0.0016	"	"	0.0020	"	0.0017	0.0001	"	0.0012	0.0021	0.0087		
12.9	-1.4	687	"	0.6	-12	-0.8	1.5	-12	0.65	0.1	-17	0.45	1.6	65		
75.6	18.9	37.8	1.89	18.9	37.8	1.89	18.9	37.8	1.89	18.9	37.8	0.95	9.5	18.9		
87	110	43.5	43.5	?	?	?	?	?	?	?	?	?	15.5	21.7	27.9	

Sur ces travaux ont été établies des méthodes de séparation du calcium et du magnésium. Je renvoie le lecteur aux ouvrages classiques qui les exposent :

R. FRESSENIUS. — Traité d'analyse chimique quantitative.
7^e édition française p. 471, paragraphe 36.

J. POST ET B. NEUMANN, — Traité complet d'analyse chimique. 1907, t. II, p. 5.

A. CARNOT. — Analyse des substances minérales. t. III, p. 187.

G. CHESNEAU. — Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale (1912, p. 376).

F. P. TREADWELL. — Chimie analytique. Analyse quantitative 1919, p. 72.

CONCLUSIONS

J'ai discuté (voir appendice) les expériences formant les travaux à apparence méthodique. Voici les conclusions que j'en ai tirées.

INFLUENCE		
	DÉFAVORABLE	HEUREUSE
Frésenius	excès $C^2O^4Am^2$ liqu. faiblement alcaline	NH^4Cl acidification, excès important d'ammoniaque dilution, double précipitation
Richards	excès $C^2O^4Am^2$ augmentation du temps de repos avant la filtration	NH^4Cl dilution, présence des ions H pendant la précipitation
Korte	n'a reconnu aucune influence défavorable à l'addition d'un excès des corps suivants : $C^2O^4Am^2$ NH^4OH NH^4Cl la température est sans influence, seule la concentration de Mg est à surveiller	
Kallauner et Preller	excès de $C^2O^4Am^2$ (sauf si en même temps il y a un grand excès d' NH^4Cl)	$AmCl$ Dilution double précipitation
Murmann	NH^4Cl s'il y a beaucoup de Mg et peu de Ca NH^4OH , acide acétique	pipéridine aniline quinoléine
G. Luff	chlorure d'ammonium en excès s'il y a beaucoup de magnésium en présence de peu de calcium	repos à froid filtration immédiate dilution

Ces conclusions doivent être prises en admettant avec les analystes précédents :

1° Que le magnésium est réellement entraîné par l'oxalate de calcium ;

2° Que les méthodes de dosage employées permettent la mesure précise du phénomène d'entraînement ;

3° Que le calcium est précipité totalement de ses solutions par l'oxalate d'ammonium, si le temps d'attente est assez long.

Les conclusions données ci-dessus servent de guide aux méthodes actuellement recommandées par les traités autorisés d'analyse.

CHAPITRE III

CRITIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

SOMMAIRE. — Etat actuel de la question de la séparation - Reprise scientifique de l'étude - Propriétés des oxalates de calcium et de magnésium - Oxalates complexes - Discussion et conclusions.

L'examen des faits précédemment accumulés montre que la question de la séparation du calcium et du magnésium est loin d'être résolue. Le désaccord, par exemple, est absolu sur un point fondamental, celui de l'influence d'un excès de chlorure d'ammonium. Ces divergences proviennent de ce que l'on s'est contenté de noter les résultats des séparations analytiques sans se donner la peine d'en rechercher le mécanisme.

Les réactions chimiques qui interviennent dans la séparation du calcium et du magnésium doivent être étudiées à un triple point de vue.

1° RELATIONS PONDÉRALES ENTRE LES QUANTITÉS DE MATIÈRES ENTRANT EN RÉACTION. Dans le cas de la séparation par les oxalates ; ces relations sont entièrement définies par les deux équations ;



2° LOI DE L'ACTION DE MASSE, exprimé au moyen de l'équation d'équilibre à température constante ;

$$\begin{aligned} K_{\text{Ca}} &= \frac{\text{C}^{\text{i}_1}_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}} \cdot \text{C}^{2\text{i}_2}_{\text{AmCl}}}{\text{C}^{\text{i}'_1}_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2} \cdot \text{C}^{\text{i}'_2}_{\text{CaCl}^2}} \\ K_{\text{Mg}} &= \frac{\text{C}^{\text{i}_1}_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}} \cdot \text{C}^{2\text{i}_2}_{\text{AmCl}}}{\text{C}^{\text{i}'_1}_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2} \cdot \text{C}^{\text{i}'_2}_{\text{MgCl}^2}} \end{aligned}$$

Dans laquelle C représentent les concentrations moléculaires des oxalates et des chlorures. (1)

3^o PROPRIÉTÉS DES OXALATES et en particulier leur degré d'insolubilité, sur lequel repose toute la séparation.

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés des oxalates.

Propriétés de l'Oxalate de Magnésium pur

Jusqu'en 1904 l'oxalate de magnésium ne semble pas avoir été l'objet d'études spéciales.

Je relève dans l'excellent traité de docimasie, de L. E. Rivot les indications suivantes : corps très peu soluble dans l'eau, qui se dissout totalement et rapidement dans l'oxalate d'ammoniaque, et en général dans tous les sels ammoniacaux. Il est également soluble dans les acides, même s'ils sont très étendus d'eau. Il est complètement décomposé au-dessous du rouge ; le résidu fixe de la calcination est de la magnésie caustique.

La plupart des livres de chimie analytique n'en parlent pas. L'oxalate de magnésium ne semble pas avoir une importance particulière, puisqu'il n'est pas une des formes de dosage de la magnésie, aussi l'a-t-on négligé presque systématiquement. F. P. Treadwell (Analyse quantitative t. II, p. 77, Edition 1919), dit à son sujet : La séparation du calcium et du magnésium est basée sur la différence de solubilité des deux oxalates. L'oxalate de calcium est pratiquement insoluble dans l'eau chaude, tandis que l'oxalate de magnésium est relativement soluble :

1500 gr d'eau froide dissolvent 1 gr. C_2O_4Mg . 2 H_2O

1300 gr. d'eau bouillante dissolvent 1 gr. C_2O_4Mg . 2 H_2O

mais dans un excès d'oxalate d'ammonium, ce corps devient

(1) Je ne développe pas ici l'application de cette loi aux phénomènes d'équilibre qui s'accomplissent pendant la précipitation: cela serait trop long et embarrasserait le texte. Néanmoins comme cette discussion et ses conclusions sont indispensables pour comprendre le plan de travail adopté, je la renvoie en appendice.

beaucoup plus soluble par suite de la formation de sels complexes.

R. Frésenius ne décrit pas ce corps.

En résumé, il ne semble pas que les propriétés de l'oxalate de magnésium aient préoccupé beaucoup les chimistes : ils ont surtout pris en considération celle qui leur a paru la plus importante au point de vue de la séparation du calcium et du magnésium, sa facile solubilité dans les sels ammoniacaux.

L'étude détaillée des propriétés de l'oxalate de magnésium est due à F. Kolrausch (86) (1904).

L'oxalate de magnésium est peu soluble dans l'eau (environ 0 gr. 3 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ par litre) à la température ordinaire. La solubilité est très peu influencée par la température. Ce sel est doué d'une inertie extraordinaire : l'équilibre de saturation, soit par dilution de sa solution sursaturée, soit par dissolution du solide dans l'eau, est atteint avec une grande lenteur. Il donne des solutions sursaturées contenant plusieurs centaines de fois la quantité de sel correspondant à la saturation. Ces solutions, — à basse température—sont longtemps stables : ainsi Kolrausch a pu commodément faire toutes les opérations voulues sur une solution quarante fois sursaturée. L'agitation et la température accélèrent le dépôt de l'oxalate. A la température ordinaire ($10^\circ\text{--}30^\circ$) le dépôt du sel d'une solution sursaturée — en présence de la phase solide par conséquent — n'est pas complet. Après deux semaines, la solution étudiée était encore une fois et demi sursaturée.

Les propriétés électriques de la solution, la conductibilité et son coefficient de température présentent des particularités aussi remarquables qu'inattendues.

Il y a, évidemment là, des faits qui intéressent au plus haut point la séparation du calcium et du magnésium à l'état d'oxalates. Il est à remarquer cependant, que les chimistes qui ont étudié ce problème semblent ne pas connaître le travail de F. Kolrausch. En particulier, son dépôt très lent de solutions sursaturées aurait dû retenir vivement l'attention. On a remarqué que le poids du précipité d'oxalate de calcium augmentait avec le temps de contact de ce précipité avec la solution surnageante : les faits signalés plus haut semblent pouvoir donner une explication suffisante de cette augmentation.

Je remarquerai que les travaux antérieurs ne se préoccupent nullement de la concentration en magnésium de la solution. Il est cependant à observer que dès que cette concentration dépasse 0 gr. 0886 Mg par litre, la solution est sursaturée, donc le dépôt d'oxalate de magnésium est à redouter. Si je groupe les expériences des 6 auteurs dont les travaux ont été les plus importants, je constate que sur 189 expériences, dans 15 seulement la précipitation de l'oxalate de magnésium était impossible : sur ces 15 expériences, 14 sont dûes à G. Luff.

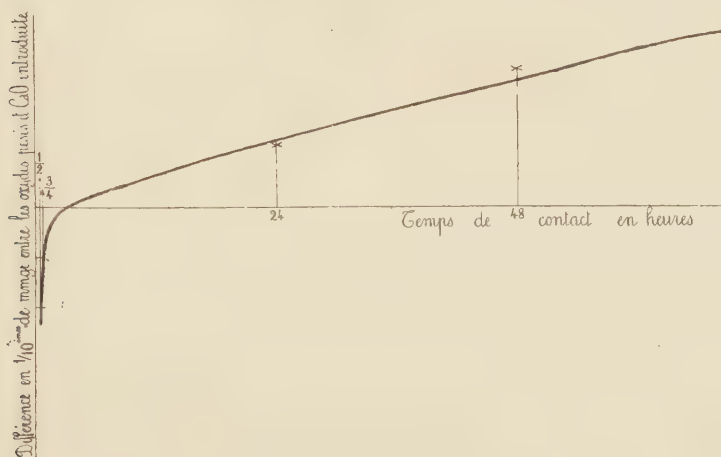
J'ai pris la précaution, dans les tableaux résumant les expériences antérieures, de calculer la valeur de la sursaturation de la solution en magnésium. On pourra ainsi se rendre compte de l'importance de ce facteur dans chacun des cas.

La façon de précipiter de l'oxalate de magnésium devait d'ailleurs égarer les analystes. La formation des précipités est toujours un phénomène presque instantané, en tout cas, toujours très court quand on ne se trouve pas dans les conditions limites — dilution trop forte par exemple — La précipitation de l'oxalate de magnésium fait exception à cette règle : elle s'effectue avec une très grande lenteur lorsque la sursaturation n'est pas trop forte. Elle a échappé ainsi à l'attention des chimistes et l'augmentation du poids du précipité, est considérée par le plus grand nombre d'entre eux comme due à un dépôt lent d'oxalate de calcium.

Ces deux écueils, sursaturation très fréquente en oxalate de magnésium des solutions dans lesquelles on précipite le calcium et précipitation très lente de l'oxalate de magnésium, expliquent je crois, un travail fait par T. W. Richards pour démontrer l'influence du temps de contact de la solution et du précipité, sur le poids de ce dernier (voir Tableau III les expériences Nos 20 à 24 de Richards).

Le temps de repos y varie de 1/2 heure à 80 heures. Au début de l'expérience, le calcium est précipité. On recherche après 1/2 heure, pour la première expérience, le poids d'oxalate obtenu. Il correspond à un manque d'oxyde de 8/10 de m/mgr. Après 3/4 d'heure il n'est plus que de 4/10, etc... La courbe tracée donne très clairement les résultats obtenus. T. W. Richards interprète ses expériences en admettant que tout le calcium ne s'est pas déposé au début de l'expérience, et que ce dépôt ne

s'effectue que peu à peu. De ce qui précède il semble qu'une explication beaucoup plus certaine soit la suivante : au début de l'expérience, le calcium seul s'est précipité, mais pas en totalité. Une certaine quantité reste et *restera* en solution, car elle y est à l'état de chlorure et d'oxalate dissous, mais en équilibre avec les autres phases. On trouve donc un défaut d'oxalate précipité et on doit, effectivement, trouver ce résultat prévu par la théorie. Ensuite, le précipité augmentant de poids, la cause doit logiquement en être attribuée au dépôt rapide



Courbe N° 1 (1)

d'abord de l'oxalate de magnésium — car on a laissé reposer la solution chaude, et d'après F. Kolrausch la précipitation de l'oxalate de magnésium est plus rapide à chaud qu'à froid — puis plus lente à mesure que la solution s'appauvrit en oxalate et se refroidit. Lorsque la température de la solution est constante, (on est à ce moment revenu à la température ordinaire, après plus

(1) La parallèle à l'axe des abscisses représente le poids de chaux mis en réaction. L'abscisse 1/2 correspond à un manque de poids d'oxydes de 0,8 milligr, l'abscisse 3/4 à 0,4 milligramme. Au bout de trois heures, la courbe montre que le poids d'oxydes déposés est égal à la quantité de chaux mise en réaction.

de 3 heures d'expérience, d'après la courbe), le dépôt est sensiblement régulier. La courbe de Richards devient une droite peu inclinée montrant un dépôt lent et faible d'oxalate, qui doit s'affaiblir de plus en plus lorsque le temps augmente. Il est à remarquer que cette série d'expériences s'oppose à l'hypothèse d'un entraînement de C^2O^4Mg par C^2O^4Ca , et qu'au contraire elle indique que l'entraînement observé serait un simple dépôt de C^2O^4Mg de sa solution sursaturée (ce qui est le cas dans les expériences rapportées, v. tableau III. Les propriétés ignorées de l'oxalate de magnésium remettent tout en question, même le fait de l'entraînement qui n'apparaît plus solidement établi.

OXALATES COMPLEXES DE MAGNÉSIUM ET D'AMMONIUM. — Ces oxalates doubles ont été signalés et étudiés par Souchay et Lenssen (87).

Ils obtinrent, en dissolvant à saturation de l'oxalate de magnésium récemment préparé dans une solution bouillante et concentrée d'oxalate d'ammonium, des croûtes dures, mamelonnées, se séparant par refroidissement et répondant à la composition :



Selon Kayser (88), le même oxalate correspondrait à la formule:

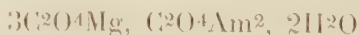


A 120°, ces croûtes mamelonnées perdent 7 H^2O . Enfin l'eau les dissout en les décomposant.

Les eaux mères desquelles ont précipité les cristaux précédents, additionnées d'ammoniaque, laissent déposer des cristaux nouveaux dont la composition serait représentée par la formule

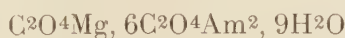


Brandès (89) a obtenu, par l'action du chlorure de magnésium sur une solution d'oxalate d'ammoniaque ammoniacale, des cristaux de composition :



Souchay et Lenssen n'ont pu les obtenir.

Un oxalate double de composition :



peut s'obtenir en mélangeant de l'oxalate d'ammonium avec un sel de magnésium rendu fortement alcalin par l'ammoniaque, de façon que la quantité de magnésie soit à celle d'acide oxalique, comme 1 est à 12,6 et en ajoutant de l'ammoniaque en quantité suffisante pour qu'il se redissolve.

Enfin, de la même façon, mais en réalisant pour le rapport $\frac{\text{MgO}}{\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}}$ la valeur $\frac{1}{6.3}$, on obtient un oxalate de composition :



En résumé on a signalé 5 oxalates complexes de magnésium et d'ammonium.

Par contre dans une étude beaucoup plus récente, Foote et Andrews (90) par l'étude des solubilités, ont constaté qu'à la température de 25 degrés, aucun oxalate double de ces deux métaux ne se formait.

Ainsi donc, l'existence d'un oxalate double d'ammonium et de magnésium reste très problématique. Un fait expérimental est certain, c'est la facile solubilité de l'oxalate de magnésium dans les solutions d'oxalate d'ammoniaque.

Propriété de l'Oxalate de Calcium

On a pu isoler 3 hydrates contenant respectivement, 3, 2 et 1 molécules d'eau. L'hydrate $\text{CaC}^2\text{O}^4, \text{H}^2\text{O}$ se dissout dans l'eau. Sa solution saturée à 26° renfermerait d'après Herz Muss (91) 0 gr. 0017 dans 50 cc. 052, soit presque exactement 0 gr. 034 par litre.

D'autres déterminations, beaucoup plus précises, faites par conductibilité électrique, ont donné à F. Kolrausch (92)

à 18° la valeur 0,0055 gramme par litre ; à T. W. Richards (38), les nombres suivants :

A 95°	1 litre d'eau contient	0 gr. 014	$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.
A 50°	— — —	0 gr. 00955	$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.
A 25°	— — —	0 gr. 0068	$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.

L'oxalate de calcium est moins soluble encore dans une solution étendue d'oxalate d'ammonium.

R. Frésenius décrit d'une façon très précise, dans son traité d'analyse chimique (t. II, p. 199, Ed. 1900) la manière de transformer ce sel en carbonate de calcium. Cette transformation délicate serait bien simplifiée aujourd'hui par l'emploi des fours électriques à température réglable. Il serait seulement nécessaire de connaître la température de transformation. Rivot donne également d'intéressants renseignements sur l'action de la chaleur sur CaC^2O^4 (Docimasia t. II, p. 211) ; on consultera également à ce sujet Treadwell (Analyse quant. t. II, p. 73, 1919).

L'oxalate de calcium, calciné à très haute température, fournit de l'oxyde de calcium pur. Les ouvrages de chimie analytique n'indiquent pas la température nécessaire pour obtenir cette décomposition.

OXALATES COMPLEXES DE CALCIUM ET D'AMMONIUM. — Je n'ai trouvé aucune indication sur l'existence d'oxalates complexes contenant du calcium, du magnésium ou de l'ammonium ou les trois métaux réunis.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

D'après la discussion théorique et l'exposé des faits qui précèdent, les auteurs ne se sont pas préoccupés ou insuffisamment :

a) Des conséquences des phénomènes d'équilibre qui s'établissaient partiellement dans les opérations ;

b) Des propriétés des corps qui s'y forment.

Ces négligences ont amené les conséquences suivantes :

a) 1° Erreur sur la méthode de détermination de l'entraînement ; 2° Obtention d'un « entraînement négatif ».

b) Erreurs dues à la sursaturation des solutions en oxalate de magnésium. Le dépôt de l'oxalate de magnésium de sa solution sursaturée est confondu avec un phénomène d'entraînement.

c) La combinaison des erreurs (*a* et *b*) a pour conséquence le fait que l'entraînement du magnésium par l'oxalate de calcium n'est pas démontré.

A. — 1^o Discussion de la méthode de détermination
de l'entraînement.

L'entraînement du magnésium a été considéré par les auteurs précédents comme mesuré par la différence de la quantité de chaux mise en jeu, de la quantité totale des oxydes pesés après calcination des oxalates.

Puisque du calcium reste dissous à la fois à l'état de chlorure et d'oxalate, il est bien évident que les nombres calculés dans les expériences précédentes sont inexacts. Ces nombres sont certainement inférieurs à la réalité puisqu'on soustrait, pour les obtenir du poids total des oxydes ($\text{MgO} + \text{CaO}$) obtenus par calcination de l'oxalate, un poids d'oxyde de calcium supérieur à celui qui peut exister réellement : l'entraînement trouvé est donc trop faible.

La discussion précédente montre qu'on peut utiliser cette méthode de calcul de l'entraînement dans les conditions maximum de précision en opérant comme suit : la précipitation du mélange soluble contenant le calcium et le magnésium devra être faite en présence d'un excès d'oxalate d'ammonium, de manière à rendre aussi petite que possible l'action dissolvante du chlorure de magnésium sur l'oxalate de calcium. En outre, pour savoir exactement quelle est la quantité de calcium qu'il faut soustraire du poids total d'oxyde obtenu dans une expérience donnée, il sera nécessaire de faire une expérience témoin de précipitation sur la solution du sel de calcium pur. Elle sera faite dans les mêmes conditions que l'expérience d'entraînement, le mieux sera de les faire simultanément.

Il est possible que la quantité de calcium restée en solution à l'état de chlorure et d'oxalate soit très faible et par conséquent aussi l'erreur ci-dessus. Le fait est qu'elle est *certaine* et *variable*. Une recherche expérimentale précisera sa valeur.

2^o Discussion des expériences dans lesquelles l'entraînement est négatif.

Ces faits, tout à fait spéciaux ne se rencontrent ni dans les expériences de T. W. Richards, sauf cependant dans les expériences 20 et 21 que j'ai discutées précédemment (v. p. 48) ni dans celles de Korte. Les essais de Frésenius, Kallauner et Preller, G. Luff, surtout celles de ces deux derniers, montrent cinquante quatre cas de cette espèce. Ce qui paraît le plus extraordinaire, c'est que ces résultats n'aient pas étonné leurs auteurs. En effet, non seulement l'entraînement ne se produit pas, mais encore du calcium manque à l'appel et la surprise s'accroît si l'on observe que les expériences qui ont fourni ces résultats sont celles dans lesquelles la proportion de magnésium est la plus forte. D'autre part, le temps d'attente a varié de 4 à 24 heures : il semble bien que toutes les précautions aient été prises pour que le calcium ait eu le temps de se déposer. Tous ces faits contradictoires sont restés sans explication.

La discussion des conditions d'expériences au moyen de la loi d'action de masse m'a montré :

1^o Qu'une forte concentration en sel soluble de magnésium (relativement à celui de calcium) conduisait à une dissolution du calcium à l'état de chlorure ;

2^o Qu'une concentration insuffisante d'oxalate d'ammonium provoquait ou favorisait le même résultat ;

3^o Qu'un excès de chlorure d'ammonium devait amener l'entrée de l'oxalate de calcium en solution à l'état de chlorure. Les propriétés des oxalates de magnésium et de calcium expliquent aussi :

4^o Qu'une dilution croissante augmente la quantité d'oxalate de calcium dissous. Or, surtout si on opère à chaud, celle-ci est loin d'être négligeable (14 milligrammes par litre CaC_2O_4 soit 6,1 milligrammes CaO).

5^o Que le dépôt d'oxalate de magnésium de ses solutions sursaturées, s'effectue plus rapidement à chaud qu'à froid.

Or, si j'examine les expériences ayant fourni un entraînement négatif, je constate que les phénomènes observés s'expliquent fort bien avec les conditions indiquées ci-dessus.

Voici les causes principales qui ont provoqué le manque d'oxydes :

Expériences de Frésenius (1)

Expérience n° 3 : Excès d'ammoniaque.

Expérience n° 5 : Excès d'ammoniaque et dilution.

Expérience n° 6 : Présence d'acide acétique.

La loi d'action de masse explique cette action de l'ammoniaque et de l'acide acétique.

Le temps de repos (24 heures) utilisé dans ces expériences rend peu vraisemblable un dépôt incomplet de l'oxalate de calcium.

Expériences de Kallauner et Preller. (V. tableau p. 25-28)

Exp. n°	Causes principales du manque d'oxyde		Observations	
4	Forte dilution.			
9	Forte dilution.			
10	Présence de chlorure d'ammonium <i>double précipitation.</i>		4 heures de repos.	
11	Présence de chlorure d'ammonium <i>double précipitation.</i>			
12	Double précipitation.		12 heures de repos.	
13	Dilution et double précipitation.			
23	} Présence de AmCl	Concentration	} malgré une période de repos allant de 4 à 8 heures	
25		faible en		
33		oxalate		
19				
27		d'ammonium (2)		
31				
35	} Forte dilution, concentration. faible en oxalate d'ammonium.		} Malgré une période de repos allant de 4 à 8 heures.	
39				
40				
41	} Double précipitation. pour les exp. 42 et 43.			
42				
43	} Dilution assez forte, double préci- pitation.			
44				
45				
46				
47				

(1) Voir p. 15.

(2) Les auteurs n'ont pas utilisé la quantité d'oxalate correspondant à la saturation du magnésium et du calcium, quelquefois même elle suffit seulement à la précipitation du calcium.

Expériences de G. Luff (Voir tableau p. 37-40)

Exp. n°	Causes principales du manque d'oxyde		Observations
6	Dilution assez forte.	Concentration forte en $MgCl^2$.	{ Le manque d'oxyde est 30 fois celui de l'expérience 11.
11			
12			
13	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
14			
15			
16	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte, concentration faible en $C^2O^4Am^2$.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
22			
23			
24	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte, concentration faible en $C^2O^4Am^2$.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
25			
28			
29	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte, concentration faible en $C^2O^4Am^2$.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
30			
31			
33	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte, concentration faible en $C^2O^4Am^2$.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
34			
36			
37	Concentration forte en $MgCl^2$.	Dilution assez forte, concentration faible en $C^2O^4Am^2$.	{ Le manque d'oxyde est 23 fois celui de l'expérience 14.
40			
43			
47	forte en $MgCl^2$.	Concentration faible en $C^2O^4Am^2$	{ Ces deux expériences comparées avec l'expé- rience 32 montrent spé- cialement l'influence de la dilution.
48			
50			
53	forte en $MgCl^2$.	Concentration faible en $C^2O^4Am^2$	{ Ces deux expériences comparées avec l'expé- rience 32 montrent spé- cialement l'influence de la dilution.

Les expériences de G. Luff, dans lesquelles j'ai constaté un défaut d'oxyde, montrent d'une manière particulièrement nette les actions convergentes d'un manque d'oxalate d'ammonium et d'une forte concentration en chlorure de magnésium, c'est ce qui ressort avec le plus d'évidence de cette étude. On s'en con-

vaincra particulièrement bien en comparant dans tous les cas les expériences a et c. Cette conclusion avait déjà été établie par Wittstein dès 1853. Elle est aussi rappelée dans le traité d'analyse quantitatif de Frésenius.

Les essais de G. Luff ne laissent non plus aucun doute sur l'effet puissant de la dilution.

Trois facteurs influent tout particulièrement pour déterminer le manque d'oxyde : la dilution, la concentration relativement forte du sel de magnésium soluble, vis à vis de celui de calcium, la concentration faible en oxalate d'ammonium. Les expériences précédentes en font foi.

Conclusions

Réalité de l'entraînement du magnésium par le calcium

Les faits ci dessus s'accordent difficilement avec l'hypothèse de l'entraînement du magnésium.

Ils s'expliquent par la précipitation incomplète du calcium.

L'existence réelle d'un entraînement du magnésium par l'oxalate de calcium est donc très sérieusement sujette à caution. Cinquante quatre expériences sur cent quatre vingt-deux le rendent improbable, les autres ne démontrent pas péremptoirement son existence : la question de *l'entraînement du magnésium reste donc entièrement à démontrer*.

Il résulte que :

1^o Les phénomènes qui s'effectuent ont été incomplètement étudiés. ;

2^o Leur étude pour être précise et les résultats rigoureusement comparables, nécessitent une détermination des réactions équilibrées qui s'effectuent.

3^o Les propriétés spéciales des solutions d'oxalate de magnésium, en particulier la précipitation du sel, jouent un rôle très important dans la séparation et peuvent modifier complètement les résultats observés.

2^o Plan d'étude de la question

I. — Etude de la précipitation de l'oxalate de calcium seul

II. — Etude de la précipitation de l'oxalate de magnésium seul.

III. — Etude de la précipitation du mélange des deux sels en vue de leur séparation.

La première partie comprendra :

- I {
 a) Solubilité de l'oxalate de calcium (équilibre) dans l'eau pure.
 b) Solubilité en présence d'oxalate d'ammonium.
 c) Solubilité en présence de chlorure d'ammonium.

La seconde :

- II {
 a) Solubilité de l'oxalate de magnésium (équilibre) dans l'eau pure.
 b) Solubilité en présence d'oxalate d'ammonium (formation de sels doubles).
 c) Solubilité en présence de chlorure d'ammonium.

La dernière :

- III {
 a) Précipitation simultanée des sels de calcium et de magnésium par l'oxalate d'ammonium.
 b) Cas des solutions non saturées en oxalate de magnésium.
 c) Cas des solutions sursaturées, Combinaisons triples.
-

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

CHAPITRE PREMIER

1° PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

LE CHLORURE DE CALCIUM utilisé était préparé au moyen de carbonate de calcium pur. Le carbonate de calcium provenait lui-même de la précipitation à la température d'ébullition d'une solution de nitrate de calcium par le sexqui carbonate d'ammonium. J'ai purifié le nitrate par deux cristallisations successives. La solution du carbonate dans l'acide chlorhydrique fut analysée spectroscopiquement par la méthode de de Grammont (94). — examen des raies ultimes H et K au moyen de l'étincelle condensée — J'ai pu constater l'absence des impuretés habituelles du calcium : magnésium, baryum, strontium. Le carbonate était desséché à 106-110° pendant 24 heures. La poudre cristalline très blanche était conservée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM employé était préparé au moyen d'une magnésie pure de Kalbaum. Cette magnésie qui provenait de la calcination du nitrate était portée à 900° pour la décarbonater complètement. Elle était dissoute dans la quantité théorique d'acide chlorhydrique titré. Je vérifiais la teneur de la solution en magnésium par le dosage pondéral décrit précédemment (pesée de MgO). L'analyse de la solution du chlorure obtenu par la méthode spectroscopique m'a permis de constater l'absence du calcium.

LE CHLORURE D'AMMONIUM provenait de la saturation d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique pur par l'ammoniac, extrait d'une dissolution d'ammoniaque synthétique. Le sel déposé était purifié par une cristallisation nouvelle. L'emploi de l'ammoniaque non synthétique conduit à une solution de chlorure contenant fortement les bases organiques, qui accompagnent l'ammoniaque provenant de la distillation de la houille.

L'OXALATE DE MAGNÉSIUM était préparé par saturation à 0° d'une solution d'acide oxalique pur (voir Treadwell, analyse quant. p. 512, 2^e Ed. franç.) par l'hydroxyde de magnésium. Ce dernier provenait de la précipitation du chlorure par la potasse pure et lavage de l'hydroxyde jusqu'à élimination de la réaction des chlorures. La solution par élévation de température laissait lentement déposer des cristaux de $C^2O^4Mg. 2H^2O$ ayant l'aspect de petits cubes très réguliers. Ces cubes ne sont pas hygroscopiques et répondent à la composition ci-dessus.

L'OXALATE D'AMMONIUM fut préparé synthétiquement par l'action sur l'acide oxalique pur, du gaz ammoniac dégagé d'une solution d'ammoniaque synthétique ; le sel commercial contient souvent un peu d'oxalate de calcium. L'oxalate d'ammonium était soumis à deux cristallisations successives. Sa calcination dans une capsule de platine à 900° ne laissa pas de résidu pondérable.

2^o MÉTHODES DE DOSAGE

Détermination de l'Entraînement

Cette détermination s'effectue en pesant le résidu des oxydes (Ca O et MgO) obtenus par calcination des oxalates précipités et bien lavés. Je déduis du poids de ce résidu, le poids de chaux obtenu dans une opération effectuée dans des conditions identiques de précipitation et de calcination. J'élimine ainsi les erreurs possibles qui pourraient provenir de causes encore ignorées (formation de bioxyde(98) orthocarbonate (99) etc. et celles qui sont dues à des faits connus et que j'ai d'ailleurs étudiés (solubilité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$, dissolution de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ par les sels ammoniacaux).

OBTENTION DES OXYDES. — Ils sont obtenus par la calcination des oxalates : la température de calcination doit atteindre 1100° pour que la décomposition soit totale et rapide. En 15 minutes à cette température la transformation est complète pour un poids total d'oxyde inférieur à 1 gr. La calcination doit détruire le carbonate de calcium formé. La décomposition de ce sel a été bien étudiée (95-96-97-100).

Je calcinais mes oxalates dans une capsule de platine introduite dans un four électrique à résistance (R. N. C 3. d'Imphy). Après 20 minutes de séjour dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, j'effectuais la pesée (à 0 gr. 0002 près). Cette pesée est faite avec une correction nécessitée par l'absorption de l'humidité et de l'anhydride carbonique de l'air : il faut tracer la courbe d'absorption en fonction du temps. La courbe prolongée donne la correction à faire pour obtenir le poids exact du résidu au moment de l'ouverture du dessiccateur.

DOSAGE DU CALCIUM PUR. — J'ai étudié plus loin quantitativement les propriétés de Ca^{2+} , sa solubilité dans l'eau et dans les solutions de chlorure d'ammonium. Le dosage de ce corps peut donc être réalisé de façon particulièrement précise en tenant compte des résultats trouvés ainsi.

DOSAGE PONDÉRAL DU MAGNÉSIUM. — J'ai étudié le dosage de ce métal à l'état de sulfate et d'oxyde : Le sulfate de magnésium pur et hydraté perd très exactement ses sept molécules d'eau par chauffage au rouge sombre (93). Le sulfate de magnésie résultant de l'action de l'acide sulfurique sur un sel de magnésium perd beaucoup moins facilement l'acide sulfurique en excès. Le sel obtenu absorbe avec une très grande rapidité l'humidité de l'air lors de la pesée : la précision dans ce procédé est bien inférieure à celle obtenue dans le dosage du magnésium à l'état d'oxyde, Voici la façon d'opérer :

Le chlorure de magnésium pur, en solution dans une capsule de platine était évaporé en présence de dix fois son poids d'oxalate d'ammonium — quantité maximum — l'évaporation se fait au bain-marie puis se termine lentement, au bain de sable. La calcination est alors opérée à une température de plus en plus élevée : le chlorure d'ammonium se volatilise. Après quinze minutes de chauffage à 900° , il ne reste plus dans la capsule que de l'oxyde de magnésium pur. J'ai pu le constater en traitant la solution azotique, obtenue par dissolution du résidu, au moyen du nitrate d'argent : la réaction des chlorures ne se produit pas.

Dans trois expériences successives faites sur une solution de chlorure de magnésium (5 cc. prélevés à 906), j'ai obtenu comme résidu 0 gr. 1761, 0 gr. 1764, 0 gr. 1765 de MgO . La pesée est faite avec correction : pendant la pesée il se produit une petite absorption d'eau et d'anhydride carbonique. Une nouvelle évaporation en présence d'oxalate d'ammonium suivie d'une calcination n'a pas modifié ces résultats.

Il est nécessaire, naturellement, d'employer de l'oxalate d'ammonium très pur.

DOSAGE DE L'ACIDE OXALIQUE. — Au cours de mon travail, j'aurai souvent à utiliser la méthode volumétrique de dosage de cet acide au moyen du permanganate. J'ai donc examiné de manière approfondie cette détermination, soit lorsque l'oxalate à doser est pur, soit lorsqu'il se trouve en présence de chlorure d'ammonium.

OXALATE PUR. — J'ai déterminé l'approximation maximum inhérente au dosage en opérant une série de 10 dosages successifs faits avec le plus grand soin sur la même solution d'acide oxalique : le virage était obtenu en additionnant très rapidement la quantité presque nécessaire de permanganate et en ajoutant ensuite des volumes de plus en plus petits, jusqu'à des fractions de gouttes, pour obtenir le virage ; l'opération était exécutée à une température qui ne dépassait pas 60°. J'opérais avec la liqueur décimale de permanganate, avec une quantité d'acide sulfurique égale à dix fois la quantité théorique. Dans ces conditions, l'écart maximum trouvé entre les deux nombres n_1 et n'_1 extrêmes fut d'1/350^e. Ainsi l'erreur seule, due au dosage n'est pas négligeable : elle provient de causes multiples sur lesquelles il n'est pas très facile d'agir, comme l'inégalité de l'excès de permanganate ajouté, la décomposition de l'acide permanganique en solution très diluée par la lumière, décomposition croissant avec la température, les actions chimiques de cet oxydant lorsqu'on opère sur des solutions contenant des sels d'ammonium. Il peut exister d'autres causes d'erreur non soupçonnées. Toutes étant additionnées, leurs effets conduisent à l'erreur constatée.

L'approximation du résultat peut être calculée ainsi : Le poids C^2O^4 est donné par la formule :

$$P_{C^2O^4} = P_{KMnO^4} \cdot \frac{n_{MnO^4K}}{n_{C^2O^4}} \cdot \frac{E_{C^2O^4}}{E_{MnO^4K}}$$

L'erreur commise sur le résultat Pc_2O_4 est égale à la somme des erreurs faites sur chacun des autres facteurs :

$$\frac{\Delta P}{P} \text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\Delta P}{P} \text{MnO}_4\text{K} + \frac{\Delta n}{n} \text{MnO}_4\text{K} + \frac{\Delta n}{n} \text{C}_2\text{O}_4 + \frac{\Delta E}{E} \text{C}_2\text{O}_4 + \frac{\Delta E}{E} \text{MnO}_4\text{K}$$

Le dosage était effectué à la température du laboratoire, si entre cette température et celle à laquelle a été fait le titrage de la solution de permanganate, la différence est de 15° , l'erreur sur le volume pour cette différence est de $\frac{1}{3000}$ en admettant que pour la solution étendue (N/10) le coefficient de dilatation est le même que celui de l'eau.

J'ai effectué le jaugeage de mes instruments (1). En tenant compte des résultats obtenus je supprime l'erreur due à l'imperfection des graduations.

ERREURS DE MESURE PROPREMENT DITES. — *Erreurs commises sur les lectures.*

Les prélèvements devaient s'opérer à 80° . Or les instruments sont jaugés à 15° . J'avais donc une erreur de volume à corriger : elle est égale à $\frac{1}{750}$.

La lecture est effectuée à $\frac{2}{100}$, de cc³ près, donc l'erreur totale est de 4/100.

(1) 2 pipettes de 10 cm³ m'ont donné comme $V_{15^\circ} = 9 \text{ cm}^3 958$ et $V_{13^\circ 5} = 9 \text{ cm}^3 941$.

1 pipette de 5 cm³ m'a donné : $V_{18^\circ 75} = 5 \text{ cc } 0092$.

Ballons jaugés de 100 cc : 1^{er} $V_{13^\circ} = 99,85 \text{ cm}^3$; 2^e $V_{13^\circ} = 99,84 \text{ cm}^3$.

Burette de Poulenc (50cc)

Température	Volume	Erreurs
15.6	de 0 à 10cc : 9cc973	1/3000
16.6	0 à 20cc : 20cc002	1/10000
17.6	0 à 30cc : 30cc01	1/3000
17.8	0 à 40cc : 39cc97	1/1230
18	0 à 50cc : 49cc93	1/700

Les volumes de permanganate lus ont variés de 9 cc. 64 à 70 cc. 95. Dans le premier cas, l'erreur de lecture était de $\frac{4}{964}$ soit environ $\frac{1}{250}$, dans le second (avec 4 lectures) $\frac{8}{7095}$, erreur supérieure à $\frac{1}{1000}$.

J'ai toujours effectué deux dosages pour vérifier la concordance des mesures : elle fut parfois très variable ($\frac{1}{133}$ et $\frac{1}{7100}$). Je ne l'ai jamais prise supérieure à $\frac{1}{350}$ à cause des expériences sur la détermination de l'erreur $\frac{\Delta n}{n} \text{MnO}^4\text{K}$. Cette erreur s'ajoute pour $n_{\text{MnO}^4\text{K}}$ à celle provenant de la lecture.

Enfin le poids de permanganate contenu dans la liqueur titrée obtenu par un dosage au moyen de l'acide oxalique n'est pas connu avec une approximation supérieure à :

$$\frac{1}{350} + \frac{1}{1250} \text{ (erreur de lecture)} + \frac{1}{3000} \text{ (erreur de température)},$$

c'est-à-dire environ $\frac{1}{200}$.

Il est ainsi possible d'obtenir l'erreur relative commise sur le poids de C^2O^4 dosé. Cette quantité est connue avec une approximation au plus égale à :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{200} + \frac{1}{350} + \frac{1}{600} + \frac{1}{750} + \frac{1}{3000} = \frac{1}{80}$$

erreur sur le poids de MnO^4K titre	erreur due au dosage	erreur moyenne de lecture sur la burette	erreur due à la mesure du volume du ballon jaugé	erreur due aux mesures volumétriques faite avec écart de températures de 15° (burette)
---	-------------------------	---	---	--

L'erreur $\frac{\Delta n}{n} \text{C}^2\text{O}^4$ peut se soustraire au lieu de s'additionner, mais sa valeur très faible ; (un peu supérieure à $\frac{1}{500}$), ne change guère le résultat.

DOSAGE DE C^2O^4 EN PRÉSENCE DE CHLORURES.—J'opérais dans les conditions que j'ai décrites à propos de l'oxalate d'ammonium pur et sur un mélange d'oxalate et de chlorure. J'ai obtenu les résultats suivants :

Essai N°	Volume en cc ³ de			Rapport	$\frac{n_{KMnO^4}}{n_{C^2O^4 Am^2}}$
	$C^2O^4 Am^2$	$KMnO^4$	NH^4Cl		
1	15,23	14.89			0,9777
2	29,22	28,54			0,9767
1'	15,22	14,88	5		0,9777
2'	25,64	25,04	10		0,9766
3'	37,67	36,71	10		0,9745

Les solutions d'oxalate d'ammonium et de permanganate étaient des solutions $\frac{N}{10}$. La solution $AmCl$ renfermait 105 gr. 7 de sel par litre, elle était donc sensiblement deux fois normale. Chaque opération faite avec ce sel était additionnée de 5 cm³ d'une solution de sulfate double de manganèse et d'ammonium très pur à 20 % (1 / 2 mol. gr. par litre).

Les nombres obtenus sont tout à fait comparables.

Le dosage de C^2O^4 peut donc très bien s'exécuter en toute sécurité en présence de NH^4Cl , si la solution contient en même temps un sel manganeux.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS I

SOMMAIRE. — Application de la loi d'action de masse - Coefficient i - Leur détermination à 100° - Tonomètre de Menzies - Valeur des coefficients i pour MgCl_2 , $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$, AmCl , $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ - Hydrolyse des sels d'ammonium - Coefficients i comparatifs pour KCl , $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$ - Variations de i avec la température.

J'ai dit (page 45) que l'étude de la séparation du calcium et de magnésium nécessitait l'emploi de la loi d'action de masse : il est indispensable de préciser les conditions de son emploi.

La loi de Guldberg et Waage, lorsqu'elle fut soumise à la vérification expérimentale, sous la forme que ces deux savants lui avait donnée, réserva aux chimistes quelques déceptions : si des résultats expérimentaux la vérifièrent très rigoureusement, d'autres, par contre, laissèrent fort à désirer. C'est ainsi que les travaux de Thomsen (114) sur l'équilibre qui s'établit lorsqu'on traite SO^4H^2 par NO^3Na donnèrent des résultats en concordance parfaite avec la loi d'action de masse.

Schlöesing (114) au contraire qui étudia la transformation des carbonates alcalino-terreux insolubles en bicarbonates solubles, la trouva en désaccord complet avec les résultats expérimentaux auxquels il parvint.

C'est à MM. H. Le Chatelier (110) et Van t'Hoff (111) qu'on doit l'explication de ces désaccords et c'est grâce à la thermodynamique qu'ils purent rectifier et compléter la loi de Guldberg et Waage.

Ces deux savants montrèrent par des voies différentes que la loi d'action de masse ne s'applique exactement

aux phénomènes qui s'effectuent en solution que si l'on tient compte d'un coefficient spécial à chaque corps. Ce coefficient varie avec la dilution et la température. On le retrouve dans l'application des lois de la cryoscopie, de la tonométrie, de l'ébullioscopie, de la pression osmotique, aux solutions aqueuses des corps minéraux qui conduisent le courant électrique. Ces nombres particuliers sont souvent dénommés coefficients i ou coefficients de Van t'Hoff.

La loi d'action de masse ainsi corrigée, il fut aisé, en déterminant les coefficients i des substances entrant dans les expériences de Schloesing de constater que les résultats expérimentaux donnaient au contraire une très bonne vérification de la loi.

Des expériences complémentaires pour la vérifier encore furent entreprises et les travaux d'Ostwald (112) et de H. Le Chatelier (113) établirent définitivement la loi.

Celle-ci est donc considérée (114) comme une loi à la fois théorique et expérimentale de l'équilibre dans les doubles décompositions salines. Elle est suffisamment approchée pour les applications à l'analyse chimique où il s'agit surtout de déterminer le sens dans lequel les opérations doivent être dirigées pour rendre la réaction aussi complète que possible. C'est sous cet aspect que l'a envisagée E. Rengade (85) dans l'importante étude qu'il a consacrée à la préparation industrielle du nitrate d'ammonium. La loi d'action de masse lui a permis de discuter d'une façon théorique et pratique très approfondie le problème de cette préparation. Dans le cas spécial qui l'intéressait, les sels mis en réaction étaient formés d'acides et de bases de forces comparables. E. Rengade a utilisé la loi d'action de masse sous sa forme la plus simple. En première approximation, il supposa les coefficients i égaux pour tous les sels, quelle que soit la concentration et prit la constante d'équilibre égale à l'unité, ce qui revient à admettre que les quatre sels sont en même proportion dans la solution.

Tel n'était pas mon cas, je désirais d'ailleurs appliquer la loi d'action de masse avec toute la vigueur expérimentale possible. Aussi ai-je entrepris la détermination des coefficients i pour les sels intervenant dans les équilibres que j'allais avoir à étudier.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES COEFFICIENTS i . — Je devais obtenir les valeurs de i à 100° pour chaque sel et pour l'intervalle de concentration dans lequel chacun avait été utilisé. J'avais donc le choix entre les méthodes ébullioscopique et tonométrique. J'ai choisi cette dernière. Elle présente, avec sa disposition différentielle actuelle, une sensibilité beaucoup plus grande que la méthode ébullioscopique. C. Menzies a, en effet, décrit un tonomètre spécial dans lequel on mesure directement la différence de tension de vapeur d'un solvant pur et d'une solution effectuée dans ce solvant à la même température. La différence de tension est mesurée par une colonne de cette solution qui, si elle est étendue, a une densité approximativement égale à celle du solvant pur.

La différence de tension étant ramenée à celle que produit une molécule gramme de substance par litre de solution, Menzies a déterminé expérimentalement ces différences, caractéristiques de chaque liquide. Pour les solutions aqueuses étendues C. Menzies a trouvé la valeur $202 \frac{m}{m} 5$: c'est la constante tonométrique pour l'eau, pour les autres solvants elle est souvent beaucoup plus considérable.

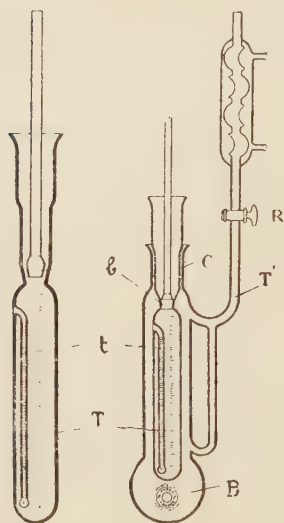
Ainsi une solution de 1 molécule gramme par litre d'un non électrolyte donne une diminution de tension de $202 \frac{m}{m} 5$.

Je peux maintenant comparer utilement les procédés ébullioscopique et tonométrique au point de vue de leur précision. La constante ébullioscopique de l'eau est $0,52^{\circ}$ par molécule gramme dissoute par litre de solvant. Je mesurerai donc pour un non électrolyte les différences de tension et de température suivantes :

Concentration	Dif* de tension	Dif* de température	Approximation	
			tonométrique	ébullioscopique
1, mol. gr par litre	$202 \frac{m}{m} 5$	$0,52 \text{ deg. centigr.}$	1-2000	1-100
0,1 — —	$20 \frac{m}{m} 25$	$0,052$ —	1-200	1-10
0,01 — —	$2 \frac{m}{m} 025$	$0,0052$ —	1-20	nulle
0,001 — —	$0 \frac{m}{m} 202$	$0,00052$ —	1-2	(1).

(1). Erreur 10 fois supérieure à la quantité à mesurer.

Or je peux disposer d'un thermomètre donnant le $1/200$ de degré, je peux mesurer la colonne de liquide donnant la différence de tension à $1/10$ de $\frac{m}{m}$ près ; l'approximation des mesures est donc celle indiquée dans les colonnes 4 et 5 ci-dessus.



DESCRIPTION DE L'APPAREIL. — Le schéma ci-joint montre comment est constitué le tonomètre. Un ballon *B* dit « jacket » contient le solvant pur ; sur ce ballon *B* à long col vient s'ajuster à frottement émeri en *C* le tube *T*. Ce tube *T* — dit tube à essai — est fermé par un bouchon — la fermeture est à l'émeri en *b*. — il contient un tube intérieur *t*. — dit tube gage — qui s'ouvre dans le col du « jacket » et se termine dans le tube à essai par une partie renflée, percée de trous qui font communiquer par *t* le « jacket » avec l'intérieur du tube à essai. Enfin un tube *T'* fixé sur la partie supérieure du jacket conduit

la vapeur du solvant pur, bouilli dans le jacket au réfrigérant uni au tube *T'* par un robinet rodé *R*. La vapeur retourne par le tube coudé *d*. au bas du « jacket ».

MESURE DES COEFFICIENTS *i*. — L'eau distillée était placée en *B* ($3/4$ du gonflement du jacket) et bouillie 15 minutes, le bouchon enlevé, le robinet *R* ouvert. 35 cm^3 d'eau de *B* étaient alors passés dans *T* sans arrêter l'ébullition dans *B*, le tube à essai était remis immédiatement en place, l'ébullition continuée encore une minute et à ce moment le robinet *R* était fermé. La vapeur ne pouvant plus se rendre au réfrigérant venait souffler dans le tube à essai, y chassant l'air. Après trois minutes d'ébullition avec flamme faible, le bouchon était approché de l'ouverture *b*. Le bouchon doit être tout juste maintenu pour que le liquide condensé ne descende pas dans le tube *T*, il ne doit pas le fermer suffisamment pour qu'une pression appréciable s'établisse dans ce tube. Lorsque la quantité de vapeur condensée est suffisante

pour former bouchage hermétique (1 minute) le bouchon est rapidement mis en place et *R* ouvert. Si on opère mal, du liquide de *T* repasse en *B*. Le liquide descend lentement dans *t* jusqu'à ce que la tension de la vapeur du solvant pur soit en équilibre avec celle de la solution. Au moment décrit, de l'eau pure se trouve en *B* et *T* et je n'observe que la hauteur de liquide qui correspond à celle qu'équilibre la tension superficielle due à la capillarité du tube *t*. La hauteur lue devrait être toujours la même ; en réalité j'ai observé un écart maximum atteignant jusqu'à 5/10 de $\frac{m}{m}$ entre les valeurs lues dans toutes les opérations faites. Ceci tient probablement au chauffage qui n'est pas rigoureusement le même d'une opération à l'autre. Si le liquide est légèrement surchauffé en *B*, sa tension peut être un peu plus considérable et ce fait se marque, par les différences observées. Comme les conditions de chauffage vont rester les mêmes dans toutes les opérations faites sur un sel, il n'y a qu'à prendre pour zéro de l'appareil, la différence de niveau observée pour le solvant pur.

L'eau qui se trouve au-dessus du bouchon (en *b*.) est alors enlevée, le bouchon sorti, la substance saline ajoutée. Le robinet est tourné à nouveau pour opérer le barbotage de la vapeur qui assurera à la fois la dissolution rapide du sel, l'égalisation de la température avec le « jacket » et l'élimination complète de l'air du tube *T*. Après 5 minutes, ce résultat est atteint. L'appareil est rebouché en suivant exactement les mêmes observations que ci-dessus sans oublier l'addition d'eau chaude en excès au-dessus de *b*. après la fermeture. Si on opère comme je l'ai indiqué, la solution de *T* ne passe point en *B* et l'opération est bonne. On suivra la descente du liquide en traçant en même temps la courbe de variation de la hauteur du liquide en fonction du temps. On remuera l'appareil — en déplaçant le support sur lequel on l'aura installé — toutes les 1/2 minutes pendant 10 minutes. Au bout de ce temps l'équilibre est toujours établi, on arrive à un minimum qui se conserve quels que soient l'agitation ou le temps. La différence entre le niveau lu et celui précédemment déterminé pour l'eau pure donne l'abaissement de tension dû au sel dissous. Le volume de solution est lu, sans arrêter le chauffage, sur la graduation du tube à essai : cette lecture a été

faite approximativement pendant l'établissement de l'équilibre. Elle est faite exactement comme suit. Quant l'état d'équilibre est bien atteint, on absorbe complètement au moyen de papier filtre l'eau qui se trouve au-dessus de *b*, on enlève alors rapidement le tube et on s'assure de l'exactitude de la lecture approximative faite auparavant.

L'appareil décrit par C. Menzies porte deux graduations, l'une en centimètres cubes portée par le tube *T*, à partir du bas du tube, l'autre en millimètres sur le tube *t*. Ces deux graduations sont placées par l'auteur à angle droit de façon qu'on puisse les lire l'une et l'autre. Ce fait est impossible avec l'eau à cause de la forte condensation de ce corps qui embue tout l'appareil : j'ai constamment effectué cette lecture au moyen d'une règle très exactement millimétrée qui est appliquée sur l'extérieur du col du « jacket ». Un zéro arbitraire de cette règle correspond au ménisque inférieur du liquide dans le tube à essai et dans le tube gage, en même temps qu'un repère placé dans le même plan horizontal de visée. Cette disposition supprime les erreurs de parallaxe qui peuvent être considérables dans le cas de solutions diluées. Le ménisque inférieur du liquide dans le tube gage atteint une hauteur qu'on lit facilement à $1/10$ de $\frac{m}{n}$ près.

Il faut naturellement garder les mêmes conditions de lecture dans tous les essais qui seront faits. C'est là le point le plus délicat et le plus important si l'on veut obtenir des résultats comparables et précis.

Une description plus détaillée de l'appareil et de son fonctionnement a été faite par C. Menzies ; on la trouvera en se reportant à (116).

J'indique les précisions suivantes :

On ajoutera avec avantage dans le « jacket » une substance régularisant l'ébullition du liquide. Bien suivre le conseil de Menzies recommandant de n'occuper par le solvant pur, bouillant, que les $2/3$ ou les $3/4$ de la partie renflée du « jacket » ; remplir avec le liquide du « jacket » les $2/3$ du tube à essai (environ 35 à 40 cm³, surtout s'il s'agit de l'eau, car la condensation en gouttes de ce liquide n'empêche pas la lecture de la hauteur de la colonne dans le tube manométrique. La précaution

relative à l'agitation est essentielle. Avec le dispositif de C. Menzies où le réfrigérant est uni avec le reste de l'appareil par un joint de caoutchouc, l'agitation est peut-être facile. Elle devient impossible dans le modèle livré par la société « Le Pyrex » où le réfrigérant fait corps avec le récipient tonométrique. J'ai provoqué facilement l'agitation en déplaçant tout l'appareil situé sur un support de fonte de laboratoire. Je suis ainsi arrivé très simplement à maintenir à une hauteur très constante le niveau du liquide.

ESSAI DE L'APPAREIL.

J'ai commencé par effectuer avec le sucre candi pour les très faibles concentrations une vérification de la constante de C. Menzies. J'ai obtenu les résultats suivants :

	Concentration Mol. gr. par litre	Abaissement de tension	
		théorique	pratique
Sucre	0,00181	0 $\frac{m}{m}$ 39	0 $\frac{m}{m}$ 3
Sucre	0,00675	1 $\frac{m}{m}$ 33	1 $\frac{m}{m}$ 3

Les résultats sont excellents étant donné que l'approximation de la mesure de la tension est faite à 1/10 de millimètre près en plus ou en moins.

COEFFICIENT i POUR L'OXALATE DE MAGNÉSIUM.

Après la détermination du zéro avec l'eau — opération que j'ai réalisée pour chaque série d'expériences—j'ai introduit l'oxalate de magnésium pur cristallisé (C^2O^4Mg . $2H^2O$) dans le tube à essai *T*. La vapeur fut admise dans ce tube durant 1 h.15. Le barbotage énergique de l'eau pendant ce temps agit assez rapidement pour provoquer la dissolution. La différence de tension était alors de 0,80 à 0,85 millimètres. La vapeur fut à nouveau admise 3/4 d'heure et la différence de tension fut trouvée égale à 0,85-0,90 millimètres. Le coefficient i correspondant est donc compris entre $\frac{0,9}{0,74} = 1,21$ ou $\frac{0,85}{0,74} = 1,13$. 0,74 serait l'abaissement normal de tension de la solution saturée :

($0,00364 \times 202 = 0,74$). J'ai vérifié que la solution d'oxalate finale contenait bien effectivement 0 gr. 00364 par litre en titrant $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ au moyen du permanganate.

COEFFICIENT i POUR LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM. — Le chlorure de magnésium était introduit sous forme d'une solution renfermant par centimètres cube 0 mol. gr. 00073. Lorsque le zéro de l'appareil avait été déterminé, j'ouvrais le bouchon et j'introduisais 1 cc. de la solution indiquée. Je fermais ensuite le robinet du réfrigérant pour opérer le barbotage nécessaire à l'élimination complète de l'air et des gaz dissous. Cette manœuvre était poursuivie cinq minutes et le bouchon était alors remis et l'équilibre observé. L'équilibre atteint, une 2^e opération identique était faite en introduisant à nouveau 1 cc. de la même solution de MgCl^2 .

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

Tableau 8

Exp. N ^o	Concentration en mol. gr. par litre	Abaissement de tension théorique	observé	Coefficient i
1	0,00215	0,435	1,5	3,45
2	0,00408	0,823	2,15-2,2	2,61 à 2,67
3	0,00187	0,378	1,55-1,65	4,10 à 4,36
4	0,0098	1,98	4,15-4,20	2,10 à 2,2

Les résultats des expériences 1 et 3 sont très différents et il semble qu'ils puissent résulter d'une action de l'eau sur le chlorure de magnésium.

Le 4^e résultat a été obtenu dans une expérience séparée avec détermination du zéro de l'appareil.

Une expérience reprise dans les mêmes conditions me donne une solution qui est nettement alcaline au tournesol. Deux essais nouveaux me conduisent toujours au même résultat. A ces dilutions il se produit donc une décomposition hydrolytique du sel qui porte sur une très petite partie du corps, mais comme celle-ci est faible — de l'ordre de 7 à 8 milligr. — elle est loin d'être négligeable. Lorsque la concentration croît pour devenir double, cette hydrolyse est beaucoup moins sensible et les nombres obtenus se rapprochent de ceux donnés par la méthode

de conductibilité. La magnésie et l'acide chlorhydrique qui proviennent de l'hydrolyse interviennent donc pour augmenter la différence de tension, puisqu'à une molécule de chlorure de magnésium se substituent trois nouvelles molécules (une de magnésie, deux d'acide chlorhydrique).

COEFFICIENT POUR AmCl. — Les expériences avec ce sel étaient conduites exactement comme avec le chlorure de magnésium. Un centimètre cube de la solution employée contenait 0 mol. gr. 0001636 AmCl. Le zéro était déterminé avant chaque opération ou chaque série d'opérations. Un barbotage de vapeur d'eau durant cinq minutes était fait après l'addition de la solution de chlorure d'ammonium dans le tube à essai. Voici les résultats obtenus :

Tableau 9

Exp. N°	Concentration en mol gr. par litre	Abaissement de tension		i
		théorique	expérimental	
1	0,00428	0,86	1,0	1,17
2	0,00792	1,6	2,2	1,38
3	0,0114	2,3	3,75	1,63
4	0,0040	0,81	1,0	1,24
5	0,00437	0,88	0,95	1,08
6	0,00402	0,813	0,95	1,17
7	0,00763	1,54	2,45	1,59
8	0,01095	2,18	3,95	1,81

Contrairement à ce que j'ai observé pour $MgCl_2$, à mesure que la concentration croît la valeur de i croît, ce qui est contraire aux observations faites sur les solutions salines étendues.

Mais l'hydrolyse expliquerait ce fait, puisque l'acide et la base du sel étant volatils, une partie du sel disparaîtrait par l'action du barbotage.

J'ai vérifié qu'une durée différente du barbotage donnait les résultats suivants :

Exp. N°	Concentration en mol. gr. par litre	Abaissement de tension		
		théorique	Expérimental	i
1	0.00544	1.1	1.65	1.50
2	0.00480	0.97	0.4	9.41

Les résultats de la première expérience correspondent à une

durée de barbotage de deux minutes 30 secondes (1). Ceux de la seconde sont obtenus avec la même solution, après 20 minutes de barbotage.

OBSERVATIONS.— La concentration entre les expériences 1 et 2 a varié par suite de la condensation de l'eau dans le liquide du tube à essai. Le volume a passé de 30,1 cc. à 34 cc. pendant les 20 minutes de barbotage.

Ces deux expériences établissent de façon très claire l'influence de l'hydrolyse à la température de 100°, aidée puissamment par l'enlèvement des produits volatils par le courant de vapeur d'eau circulant dans le liquide hydrolysé. En effet, l'expérience 1 donne pour la concentration 0 mol. gr. 00544 par litre, résultat plus élevé pour i , que ceux qui correspondent aux résultats interpolés pour les courbes des expériences précédentes, La seconde montre un coefficient i qui est inférieur à la moitié de ce que donnerait une concentration équivalente en sucre. Lorsque la concentration augmente, l'influence de l'hydrolyse est moins marquée et on tend vers les valeurs déterminées par conductibilité électrique.

COEFFICIENT i POUR L'OXALATE D'AMMONIUM. — Ce sel formé d'un acide plus faible que l'acide chlorhydrique doit présenter des phénomènes d'hydrolyse au moins aussi caractérisés.

J'ai fait un premier essai analogue à celui exécuté sur le chlorure d'ammonium. Après établissement du zéro (suivi pendant 21 minutes) j'ai introduit 0 gr. 0127 d'oxalate d'ammonium cristallisé. Après 2 minutes d'ébullition j'ai fermé l'appareil et suivi l'établissement de l'équilibre. Ensuite j'ai fait barboter pendant 20 minutes la vapeur d'eau dans le liquide et je n'ai pu observer aucun équilibre possible :

(1) Le temps de barbotage ne doit guère être inférieur à cette valeur pour que l'air soit entièrement chassé du tube à essai.

Exp. N°	Concentration en mol. gr. par litre	Abaissement de la tension		
		théorique	expérimental	i
1	0.00241	0.488	0.80-0.75	1.64-1.53
2	0.00241 (1)	0.445	négatif	

OBSERVATIONS. — Le volume de la solution dans la première expérience était 37 cc. dans la deuxième, 40 cc. 5.

L'abaissement de tension ne s'est pas réalisé, au contraire. Après agitation de l'appareil une diminution immédiate de la colonne liquide était suivie d'une ascension lente, continue et sans arrêt. De plus la solution restant dans le tube à essai, qui avait subi 20 minutes de barbotage, présentait, contrairement à ce que j'avais observé dans le cas du chlorure de magnésium, une réaction acide au tournesol.

Les résultats trouvés s'expliquent très bien par l'hydrolyse : l'oxalate d'ammonium donne avec l'eau la réaction



L'ammoniaque, pendant le barbotage s'élimine et à l'oxalate d'ammonium détruit se substitue l'acide oxalique dont l'action tonométrique est moins intense. On doit donc observer, à l'opposé de ce qui se passe pour MgCl^2 un coefficient i plus faible que celui qui correspondrait à celui du sel d'ammonium non dissocié. La courbe obtenue dans l'expérience 1 ci-dessus montrait après l'établissement du minimum minimorum une suite de maximum et de minimum relatifs — ces derniers succédant à une agitation de la solution — Ces faits se produisent dès le début du bouchage dans la 2^e expérience. Ils sont certainement dûs à l'hydrolyse. L'ammoniaque libérée ne pouvant plus s'échapper exerce une pression croissante qui fait monter le liquide dans le tube gage : Dans la 2^e expérience après 13 minutes, elle était telle que le niveau du liquide atteignait le sommet

(1) Ce chiffre représente la quantité d'oxalate d'ammoniaque mise en jeu, mais non la quantité réellement présente dans la solution au moment de la mesure, puisqu'une partie du sel s'est hydrolysé.

du tube gagé et allait se déverser dans le jacket. Ainsi l'oxalate d'ammonium s'hydrolyse très nettement dans les conditions considérées.

J'ai complété ces deux essais en recherchant ce qui se produisait lorsqu'on augmentait la concentration du sel en solution. Chaque opération était conduite comme il est indiqué ci-dessus, mais en opérant pendant 2 minutes 30 secondes le barbotage. Après chaque opération, une nouvelle proportion d'oxalate était additionnée pour augmenter la concentration du sel. Voici les conditions d'expériences et les résultats acquis :

Exp. N°	C ² O ⁴ Am ² , H ² O employé en gr.	Volume du liquide	Abaissement de tension		coefficient i	Concent. C ² O ⁴ Am ² par litre en mol gr.
			théor.	expér.		
1	0.0306	33.3	1.55	1.95 à 2	1.26 à 1.29	0.0064
2	0.0239	34.7	2.24	3.45 à 3.50	1.54 à 1.55	0.0105
3	0.0572	35.4	4.49	7.4 à 7.5	1.65 à 1.67	0.0222
4	0.0630	36.4	6.83	12	1.76	0.0338

OBSERVATIONS. — Les divers poids d'oxalate d'ammonium ont été successivement ajoutés dans la première solution : celle-ci contenait donc à la 4^e opération 0,1747 gr. de C²O⁴Am² H²O.

Le phénomène observé est donc le même qu'avec le chlorure d'ammonium, mais pour C²O⁴Am², l'action de l'hydrolyse se fait sentir pour des solutions plus concentrées, ce qui est en accord avec les faits connus.

En somme il résulte de l'étude ci-dessus que la détermination tonométrique des coefficients i est impossible pour les sels à acides ou bases volatils, pour des concentrations inférieures à 0 mol gr. 005 par litre, lorsqu'il s'agit de sels formés d'acides et de bases fortes (MgCl²), impossible pour des concentrations inférieures à 1/100 de mol. gr. par litre quand il s'agit de sels d'ammonium formés par un acide fort volatil (AmCl), impossible pour des concentrations même supérieures à 34 millièmes de molécule gramme par litre pour des sels d'ammonium formés par un acide moyen (C²O⁴H²) par exemple ; possible au contraire pour un sel formé d'acide et de base non volatils pour des concentrations de l'ordre de 3 millièmes de molécule gramme par litre.

Comme résultat de l'étude faite, je peux conclure que :

1° Pour MgCl_2 le nombre 3 est certainement un maximum. Le nombre 2,61-2,67 trouvé pour i (concentration par litre 0,004 mol. gr.) doit être très voisin de la vérité, un peu fort probablement.

2° Pour $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$, le nombre trouvé est exact — à l'approximation de la mesure près.

3° Pour les sels d'ammonium :

a) AmCl , les nombres trouvés pour les faibles dilutions sont trop petits. A partir de la concentration 1/100 de molécule gramme par litre, les résultats expérimentaux semblent pouvoir être repris.

(b Pour $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$, tous les nombres trouvés sont certainement trop faibles pour les raisons indiquées. Les véritables coefficients ne peuvent pas être donnés par la méthode tonométrique de C. Menzies. Pour obtenir une valeur de i aussi approximative que possible pour le chlorure et l'oxalate d'ammonium, je me suis servi de l'analogie marquée des sels de potassium et d'ammonium et j'ai étudié tonométriquement les solutions étendues de chlorure et d'oxalate de potassium.

COEFFICIENT i .

a). Pour les solutions de chlorure de potassium, J'ai opéré avec une très forte dilution (0,007 de mol.gramme par litre) et j'ai eu avec ce sel un résultat d'une extrême netteté. J'ai pu ainsi constater que lorsque la dilution est faible, l'équilibre tonométrique n'est atteint que très lentement. La durée de l'expérience a dû être de 48 minutes (30 pour obtenir l'équilibre). Pour des solutions plus concentrées (2^e opération), l'équilibre est beaucoup plus vite établi.

La même opération faite avec l'oxalate de potassium a donné des résultats moins nets. Deux premiers essais furent faits comme je l'ai déjà décrit en ajoutant dans la solution du premier essai le poids d'oxalate de potassium nécessaire pour le second. Les deux essais ont donné des résultats bien nets et un

équilibre très constant. L'addition du troisième essai a fourni d'abord un équilibre convenable pendant 9 minutes, puis assez rapidement le niveau s'est abaissé (variation de $1 \frac{m}{m} 8$ en 10 m.). Comme Menzies le recommande l'essai d'équilibre fut repris après barbotage de la vapeur d'eau : j'ai étudié la descente du liquide pendant 48 minutes et j'ai observé ce que j'avais déjà vu précédemment : une descente lente et continue. Il semble résulter de là, et des expériences précédentes que l'action de l'eau sur le sel mis en expérience n'est pas immédiate. Elle s'effectue avec une certaine vitesse à partir d'un temps plus ou moins long et qui semble varier avec la volatilité des produits d'hydrolyse.

La solution d'oxalate de potassium qui avait bouilli longtemps a été versée chaude sur un papier de tournesol par comparaison avec de l'eau distillée neutre : elle était franchement alcaline et cette alcalinité s'est atténuée avec le temps et la température.

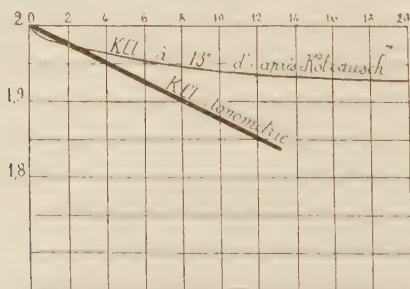
Voici les résultats donnés par le chlorure et l'oxalate de potassium :

Exp. n°	Conc. en molgr. par litre	Vol. de liquide	Abaissement		i
			théorique	observé	
1	0.0069	40.9	1.395	2.7-2.8	1.93-2.00
2	0.01002	44	2.025	3.65-3.75	1.80-1.86

OBSERVATIONS. — Durée de l'expérience 1 : 48 minutes ; durée de l'expérience 2 : 37 minutes.

Je n'ai pas observé trace d'hydrolyse pour le chlorure de potassium.

COURBE N° 2



b). Pour les solutions d'oxalate de potassium :

Exp. n°	Conc. en molgr. par litre	Vol. de liquide	Abaissement		i
			théorique	observé	
1	0.00104	35.4	0.211	0.55-0.60	2.60-2.84
2	0.0051	36.6	1.03	2.60-2.65	2.52-2.57
3	0.00932	40	1.88	3.7	1.97-2.00
4	0.0198	41.5	4	7.6	1.60-1.925

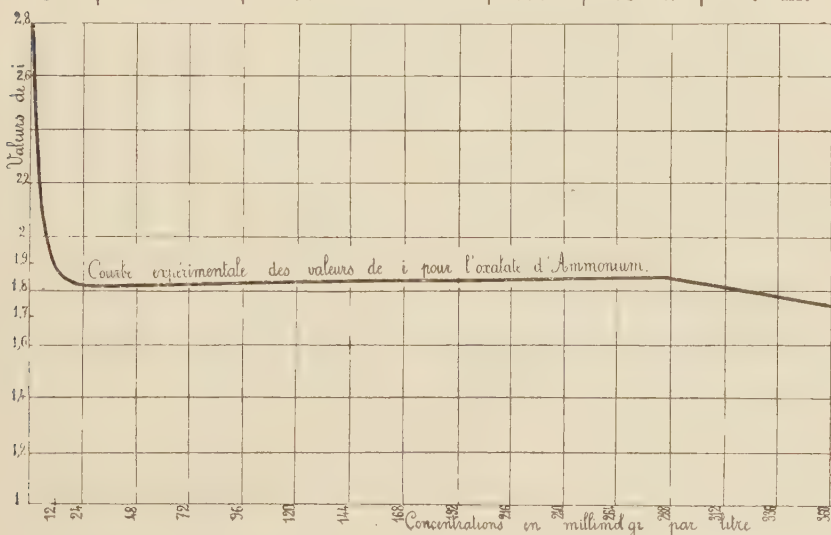
Expérience 1 durée 25 minutes }
 Expérience 2 durée 20 minutes } (au total 45)
 Expérience 3 durée 15 minutes }
 Expérience 4 durée 22 minutes } (au total 37)

Essais tonométriques sur les solutions d'oxalate d'ammonium concentrées.

J'ai effectué des essais sur ces solutions ; l'équilibre s'établit très rapidement et l'hydrolyse est beaucoup moins à craindre. Voici les résultats observés :

Courbe N° 3

Exp. n°	Conc. en molgr. par litre	Abaissement de tension		i	Durée de l'opér.	Equil. observé dès la
		Calculé	Observé			
1	0.034	6.87	13.2	1.92	16 m.	13 ^e m.
2	0.1147	23.2	44.7	1.92	25 m.	10 ^e m.
3	0.2063	41.7	13	1.75	28 m.	7 ^e m.



CONCLUSIONS RELATIVES AUX VALEURS TROUVÉES POUR i . —

Je peux comparer (voir courbes fig. 3 et 4) les résultats que j'ai obtenus avec ceux de F. Kolrausch relatifs à l'oxalate de potassium et aux chlorures de magnésium et de potassium. Les courbes (i en fonction de la concentration) pour les deux premiers sels à la température ordinaire sont sensiblement confondues : la détermination a été faite par conductibilité électrique à 13°.

L'influence de la température est nettement démontrée par la comparaison des courbes tracées. Le coefficient i diminue avec la température et très fortement pour les faibles dilutions (dilutions inférieures à 1/100 de molécule gramme par litre.) Ce résultat est confirmé également pour l'oxalate d'ammonium dont le coefficient i à 18° est 1,345 tandis qu'à 100° je l'ai trouvé égal à 1,17.

Mes expériences s'accordent très bien avec celles de F. Kolrausch en ce qui concerne les valeurs du coefficient i pour le chlorure de magnésium et l'oxalate de potassium. Ces deux sels ont, d'après ce savant à la température de 13° une égale dissociation, donc un égal coefficient i : cette similitude se retrouve à 100° au moins dans l'intervalle de concentration 0 à 0,01 molécule gramme par litre. Les deux courbes représentatives sont très voisines. Elles doivent l'être probablement plus que ne l'indique la figure puisque les coefficients déterminés pour $MgCl_2$ sont un peu trop forts.

Les déterminations ébullioscopiques de Johnston sur le chlorure d'ammonium ont été faites sur des solutions concentrées de 0,141 à 6,42 molgr. par litre. Elles ne m'ont point fourni de terme de comparaison. Celles de C. H. Sluiter partent de la concentration minimum 0,05 molgr. par litre, chiffre également trop élevé pour pouvoir m'être utile. Cependant la valeur obtenue ($i = 2,39$) pour cette concentration minimum ne peut pas cadrer avec les nombres que j'ai mesurés ($i = 2,10$ pour 0,01 mol. gr. par litre). Je pense que les chiffres de Sluiter sont trop élevés et ce résultat est dû au peu de précision que permet la méthode ébullioscopique (voir plus haut la discussion faite).

CHAPITRE III

PRÉCIPITATION DE L'OXALATE DE CALCIUM

SOMMAIRE. — Etude de la solubilité de ce sel dans l'eau - dans les solutions d'oxalate d'ammonium - dans les solutions de chlorure d'ammonium - Calcul de l'équilibre - Abaque donnant la proportion de calcium restant en solution à l'état de chlorure après la précipitation.

Etude de la solubilité de ce sel

DONNÉES ANTÉRIEURES :

a) Dans l'eau pure.

J'ai indiqué p. 72 les résultats donnés par les auteurs à ce sujet.

b) Dans les solutions d'oxalate d'ammonium.

Treadwell (1) dit que dans une solution à 1 % d'oxalate d'ammonium la solubilité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ est si petite qu'elle peut être négligée dans les dosages. T. W. Richards a également étudié ce point dans son étude : il fait des déterminations indirectes pour établir ce fait, des dosages directs présentant une difficulté trop considérable.

Nernst a donné une formule — déduite de l'application de la loi d'action de masse aux équilibres entre ions et molécules — qui permet de calculer la diminution de solubilité d'un sel, sous l'action d'un sel de même ion. L'application de cette formule au

(1) Treadwell. — Analyse quantitative, t. II, p. 72.

calcul de la solubilité de l'oxalate de calcium en présence de l'oxalate d'ammoniaque (0,05 mol. gr. par litre) montre que la solubilité ne varierait presque pas et resterait ce qu'elle est dans l'eau pure.

c) SOLUBILITÉ EN PRÉSENCE DE AmCl. — Je n'ai trouvé aucune indication bibliographique à ce sujet.

Expériences

Elles mettaient en jeu soit C^2O^4Ca et AmCl soit le couple résultant $C^2O^4Am^2$ et $Ca Cl^2$.

APPAREIL. — Ballon en verre d'Iena se composant de 3 parties soudées.

a) La panse d'une capacité de 100 cm³.

b) Partie divisée dont la graduation inférieure correspond à 100 cm³. Il est possible de mesurer à chaque instant le volume de la solution. Hauteur de cette partie 8 c/m.

c) Partie de faible diamètre pour condenser la vapeur d'eau émise et maintenir constant le volume de la solution. Hauteur de cette partie 30 c/m.

OPÉRATION. — Les 2 sels pesés à 2/10 de $\frac{m}{gr}$. près, sont placés dans le ballon qui est rempli d'eau distillée jusqu'à la graduation 100. L'appareil est chauffé lentement au bain de sable : l'ébullition est tout juste maintenue. Le chauffage dure 4 à 5 heures. L'équilibre est déjà établi après 2 heures d'ébullition. Le volume de la solution est noté à l'arrêt. Il était toujours très voisin de 104 cc. pour les solutions utilisées.

RÉSULTATS. — 9 opérations ont été exécutées. Voici les conditions réalisées et les résultats obtenus.

TABLEAU X

° de l'eau	Sols des substances mises en jeu			Temps d'ébullition	Volume	CaO obtenu par évaporation et calculé
	C ²⁰ CaH ²⁰	C ²⁰ AmH ²⁰	Am Cl			
1		0 ⁹² , 1420	10 ⁹²	4 ^h 30	108 ^{cm³} , 3	0 ⁹² , 0161
2		0 ⁹² , 1420	11 ⁹² , 4	5 ^h	108 ^{cm³} , 6	0 ⁹² , 0244
3	C ²⁰ CaH ²⁰ de l'expérience précédente		7 ⁹² , 149	5 ^h 1/4	104 ^{cm³} , 4	0 ⁹² , 0109
4		0 ⁹² , 1430	10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 5	0 ⁹² , 0112
5		0 ⁹² , 1438	10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 6	0 ⁹² , 0106
6	C ²⁰ Ca de l'expérience précédente		10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 3	0 ⁹² , 0144
7			10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 3	0 ⁹² , 0122
8	C ²⁰ Ca de l'expérience précédente	0 ⁹² , 1422	10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 3	0 ⁹² , 0105
9		0 ⁹² , 1424	10 ⁹²	4 ^h	104 ^{cm³} , 3	0 ⁹² , 0121

(11)

Sommé en CaO

La constante K_{Ca} d'équilibre est calculée au moyen de l'équation :

$$K_{Ca} = \frac{C_{C^2O^4Ca}^2 \cdot C_{AmCl}^{2i_2}}{C_{C^2O^4Am^2}^{i'_1} C_{MgCl^2}^{i'_2}}$$

dans laquelle C représente la concentration des divers sels à l'équilibre, i_2 , i'_1 , i'_2 , les coefficients de Van t'Hoff correspondant à la concentration des sels et à la température de l'expérience faite.

CALCUL.— Le calcul de la constante fait intervenir pour chaque sel la valeur du coefficient i , à la dilution où l'opération s'est effectuée. J'ai pris les coefficients déterminés tonométriquement pour le chlorure de calcium et l'oxalate d'ammonium. Pour l'oxalate de calcium dont la solubilité est extrêmement faible j'ai adopté la valeur 2. Enfin les déterminations tonométriques étant impossibles dans l'appareil de Menzies avec les concentrations utilisées pour le chlorure d'ammonium, j'ai pris pour les valeurs de i correspondantes, les nombres donnés par Johnston (détermination ébullioscopique) (107).

Calcul fait à partir du couple C^2O^4Ca et $AmCl$:

Ex. : Opération 3 :

Solubilité de CaC^2O^4 en mol. gr. par litre : 0,0000113.

Chaux totale en solution dans 104,4 cm³ : 0,0001946

Chaux dissoute à l'état de C^2O^4Ca : 0,0000012

Chaux en solution à l'état de $CaCl^2$ 0,0001934

$AmCl$ mis en jeu : $\frac{7,49}{53,5} = 0,1400$ dans 104,4 cm³.

$AmCl$ disparu dans la réaction : 0,0003868.

$AmCl$ à l'équilibre : 0,139613 dans 104,4 cm³.

$C^2O^4Am^2$ formé : 0,0001934 dans 104,4 cm³.

D'où concentration des divers sels en mol gr. par litre :

$$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca} = 0,0000113.$$

$$\text{AmCl} = 1,337.$$

$$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 = 0,001851.$$

$$\text{CaCl}^2 = 0,001851.$$

Calcul fait à partir du couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$, CaCl^2 en présence de AmCl .

Ex. : Opération 5 :

Solubilité $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ en mol. gr. par litre : 0,0000113.

Chaux totale en solution dans 104,6 cm³ : 0,0001889

Chaux à l'état de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ en solution dans 104,6 cm³ 0,0000012

Chaux à l'état de CaCl^2 : 0,0001877

Chaux introduite : 0,001 mol. gr. = 0,56 gr.

Chaux précipitée et dissoute à l'état CaC^2O^4 :

$$0,001 - 0,0001877 = 0,0008123 \text{ dans } 104,6 \text{ cm}^3.$$

$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ mis en jeu : 0,001011.

$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ disparu : 0,000812.

$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ en solution : 0,000199 dans 104,6 cm³.

AmCl formé dans 104,6 cm³ : 0,001624.

AmCl total dans 104,6 cm³ : 0,001624 + 0,1869 = 0,1885.

Concentration des divers sels en mol. gr. par litre :

CaC^2O^4 : 0,0000113.

AmCl : 1,8.

$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$: 0,001905.

CaCl^2 : 0,001795.

ce qui conduit pour la constante d'équilibre aux valeurs suivantes

$$1^{\text{er}} \text{ Couple : } K_{\text{Ca}} = \frac{(0,0000113)^2 \cdot (1,337)^{3,63}}{(0,001851)^{5,52}} = 0,44 \cdot 10^6.$$

$$2^{\text{e}} \text{ Couple : } K_{\text{Ca}} = \frac{(0,0000113)^2 \cdot (1,8)^{3,62}}{(0,001905)^{2,74} \cdot (0,001795)^{2,80}} = 1,8 \cdot 10^6$$

Dans tous ces calculs, les concentrations sont exprimées en molécules-grammes. par litre.

TABLEAU XI

par litre		Concentration de NH^+Cl par litre en		Concentration de l'oxalate d'Ammonium											
				en millimole gr en gramme											
millimol. gr.	grammes	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.	millimol.gr.	gr.
1	0,0535	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	200 $28,4$	
5	0,2675	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$		
10	0,535	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$3,86 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$		
100	5,35	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9,38 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$		
500	26,75					$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$		
1000	53,5	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$		$2,26 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$7,75 \cdot 10^{-4}$		

Lire dans la 3^{me} case horizontale : Concentration de CaCl^{12} (en CaO) par litre

On pourra ainsi savoir exactement quelle est la quantité de calcium en solution : on n'omettra point d'ajouter au nombre donné par l'abaque celui qui correspond à la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau pure. Il ne faut pas oublier, en effet, que le calcul de la constante d'équilibre a été fait avec l'hypothèse que l'oxalate de chaux étant corps de fond, la solution surnageante à l'équilibre était saturée par ce sel.

Voici le tableau résumant les résultats trouvés. (v. p. 93)

CHAPITRE IV

PRÉCIPITATION DE L'OXALATE DE MAGNÉSIUM

SOMMAIRE. — Solubilité dans l'eau — dans les solutions d'oxalate d'ammonium, formation d'un sel double (complexe) — détermination de sa formule. — Zones de dissolution et de précipitation de l'oxalate de magnésium. — Courbe frontière.

J'ai indiqué précédemment (p.68) les résultats publiés par F. Kolrausch relatant les curieuses propriétés de l'oxalate de magnésium. Ces résultats ne sont pas complètement inattendus, car l'étude des propriétés des sels de magnésium et de lithium, a souvent montré la manière très originale dont se comportent les combinaisons de ces métaux. Il est certain cependant qu'à ce point de vue, l'oxalate de magnésium mérite une place toute particulière. La propriété de ce corps de naître à zéro degré de l'action directe de $\text{Mg } \overline{\text{OH}}^2$ et de $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ et de rester en solution trois cents fois saturée est presque incroyable, de même que le fait de ne voir cette sursaturation cesser — en présence du sel solide — qu'au bout de plus de 2 semaines.

Ce sont ces caractères si surprenants, complètement négligés par les expérimentateurs qui se sont occupés de la séparation du calcium du magnésium après la parution du travail de F. Kolrausch (1903-1904 — qui m'ont conduit à considérer la question à un tout autre point de vue que celui sous lequel elle avait été envisagée jusqu'ici. Il m'a semblé possible et probable que cette sursaturation facile de l'oxalate de magnésium puisse encore exister à la température d'ébullition de l'eau, à laquelle on opère en général la précipitation du calcium par l'oxalate d'ammonium. Elle pouvait donc jouer un rôle dans cette précipitation.

Solubilité de l'oxalate de magnésium

La solubilité de ce sel a été déterminée par F. Kolrausch, qui opéra sur l'oxalate cristallisé. A la température ordinaire, il la trouva égale à 0 gr. 3 par litre environ (comptée en $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ anhydre).

La solubilité à la température d'ébullition de l'eau n'étant pas donnée, j'ai procédé à sa détermination.

PRÉPARATION DE $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— Ce corps peut se préparer de diverses façons. Je l'ai obtenu en saturant une solution d'acide oxalique à 25 gr. par litre environ maintenue à 0°, par l'hydroxyde de magnésium pur et fraîchement précipité. La solution sursaturée qu'on obtient laisse, par réchauffement, précipiter une poudre cristalline constituée par l'oxalate de magnésium uni à 2 molécules d'eau.

Deux dosages ont été effectués sur les oxalates obtenus dans des opérations différentes et m'ont donné les résultats suivants :

0 gr. 2301 de substance calcinée jusqu'à poids constant entre 900 et 1000° m'ont fourni 0,0627 MgO.

De même 0 gr. 2733 traités dans les mêmes conditions ont donné 0,0745 MgO.

Le premier résultat correspondrait à la calcination de 0 gr. 2307 le second à celle de 0 gr. 2741 d'oxalate cristallisé.

L'action de l'oxalate d'ammonium sur la solution de chlorure de magnésium, conduit, à l'ébullition à la formation d'oxalate de magnésium cristallisé, renfermant toujours 2 molécules d'eau. Dans soixante quatre expériences (1) dans lesquelles les concentrations des deux sels ont varié de :

a) Pour MgCl_2 : 0 gr. 35 à 10 gr. 41 par litre.

b) Pour $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \text{H}_2\text{O}$: 0 gr. 80 à 311 gr. par litre.

j'ai toujours obtenu l'oxalate cristallisé avec 2 molécules d'eau et jamais d'oxalate double. L'oxalate cristallisé en-

(1) On trouvera la description de ces opérations et les résultats qu'elles ont donnés au tableau A.

traîne de l'oxalate d'ammonium, mais celui-ci s'élimine par lavage ; le réactif de Nessler montre dans ces cristaux la présence de traces d' NH_3 , mais l'analyse quantitative de ce sel donne toujours des quantités infiniment petites d' NH_3 .

L'oxalate de magnésium se présente sous forme de prismes à section carrée. Ces prismes sont fins, allongés s'ils sont obtenus à l'ébullition et après un temps de chauffage assez prolongé. Ils sont souvent terminés par une pyramide quadrangulaire assez aplatie. Lorsque la composition primitive de la solution est équimoléculaire, les cristaux sont très beaux. Si la concentration de la solution augmente ils diminuent de longueur, mais prennent une section plus importante.

Enfin, s'ils sont obtenus d'une solution sursaturée et à froid, les cristaux apparaissent comme de très petits cubes, résultant de l'aplatissement du prisme à section carrée. On aperçoit d'ailleurs souvent ces prismes disséminés parmi les cubes. Ces cristaux cubiques placés entre les 2 nicols à l'extinction, rétablissent la lumière : le système cristallin n'est donc certainement pas le système cubique.

Pour déterminer la solubilité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, j'ai choisi cette dernière forme qui présente la plus grande surface. L'oxalate préparé par action directe de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ sur $\text{Mg}(\text{OH})_2$ purs donne un oxalate sans trace d'impuretés

Etude de la solubilité

1^o SOLUBILITÉ A LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION. — Un volume exactement connu d'une solution saturée (1) d'oxalate de magnésium était prélevé à une température exactement repérée, voisine de celle d'ébullition de l'eau. La solution saturée obtenue, acidifiée par SO_4H_2 était titrée par une solution décimorimale de permanganate de potasse.

(1) Voir page 96 comment s'effectuait cette saturation.

L'appareil dans lequel s'effectuait la saturation sera décrit plus loin, page 136, car il a été étudié et construit surtout pour la détermination de l'équilibre.



Je résume dans le tableau n° 12 les résultats obtenus.

Les expériences 3 et 11 donnent deux résultats identiques et malgré une différence sensible dans la durée de chauffage. De plus, cette durée ne paraît pas suffisante pour provoquer une hydrolyse marquée du sel. Enfin les observations signalées au sujet de chaque expérience amènent à la conclusion que la solubilité de l'oxalate de magnésium dans l'eau distillée à 100° est de 0gr.54 par litre pour $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0 gr. 409 pour $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$. 1 litre de cette solution à 100° correspond à 0 gr. 347 MgCl_2 , 0 gr. 1469 MgO , 0 gr. 0886 Mg .

REMARQUE. — Les expériences précédentes prouvent par la diminution de solubilité observée pour l'oxalate, qu'une transformation de ce sel, qui ne peut être qu'une hydrolyse, s'est effectuée. J'ai examiné l'échantillon d'oxalate qui a subi l'action de l'eau pendant 300 heures d'ébullition : Un dosage alcalimétrique sur 0 gr. 1462 de ce corps m'a montré la présence de 0 gr. 0014 de $\text{Mg}\overline{\text{OH}}^2$. L'oxalate de magnésium s'est donc fort peu hydrolysé.

SOLUBILITÉ A 16°02. — Une solution de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ faite à la température ordinaire, après un contact de six semaines avec agitation journalière a été analysée. Le résidu provenant de l'évaporation de 250 cm³ de la solution, calciné entre 900° et 1000° jusqu'à poids constant m'a fourni 0 gr. 02775 MgO , ce qui correspond pour MgC_2O_4 à une solubilité de 0 gr. 3093, pour $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une solubilité de 0 gr. 4085.

Ces résultats concordent fort bien avec l'indication donnée par F. Kolrausch.

Solubilité de MgC_2O_4 vers 100°

Ordre des expé- riences	Temps de Chauffe	Poids de solution filtrée en grammes	Température atmos- phérique en mm de mercure	Température d'ébullition de l'eau		Solubilité par litre d'eau en grammes	Observations
				observée	Correspondante à la pression		
1	5 ^h	222,01	749,1	99,43	99,57	0,4386	La saturation n'est pas atteinte Un peu d'oxalate de magnésium solide est tombé dans la solution au cours de l'opération.
2	18 ^h	222,11	745,65	99,32	99,47	0,5447	
3	18 ^h 30	222,11	744,8	99,28	99,44	0,5399	
4	42 ^h	222,05	747,9	99,38	99,55	0,5154	
5	41 ^h 30	223,30	751,7	99,57	99,70	0,5370	L'oxalate de magnésium de l'opération 5 a été excédent les opérations 6-7-8-9-10 opération faite sans agitation La solution a été agitée à huit reprises par un courant d'air
6	44 ^h 30	222,35	754,5	99,62	99,80	0,5114	
7	22 ^h 30	222,07	755,75	99,72	99,88	0,4700	
8	49 ^h	222,07	755,8	99,73	99,88	0,5130	
9	70 ^h	222,22	747,65	99,43	99,55	0,5001	
10	72 ^h 30	222,10	752,9	99,62	99,74	0,4600	
11	24 ^h	222,06	751,55	99,57	99,70	0,5400	

Solubilité de C_2O_4Mg
dans les solutions d'oxalate d'ammonium
Equilibre de cette dissolution
Existence d'un sel double en solution

OXALATES COMPLEXES DE MAGNÉSIUM ET D'AMMONIUM. — J'ai donné (p. 71) les indications existant à ce sujet.

Il en résulte que l'existence d'oxalate complexes est très controversée.

J'ai donc repris l'étude de la question en recherchant les conditions de formation de ces oxalates vers la température de 100°.

PRINCIPES DE LA DÉTERMINATION.

De l'oxalate de magnésium cristallisé était additionné dans une solution d'oxalate d'ammonium portée à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne s'y dissolve plus.

Un volume déterminé de la solution en équilibre était prélevé. J'y dosais le magnésium. L'examen microscopique et chimique du résidu était fait dans chaque cas.

L'équilibre étant réalisé en présence de $C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$ solide, la concentration de ce sel est déterminée dans la solution. En appliquant la loi d'action de masse à la réaction :



J'obtiens :

$$(C_2O_4Mg)^i (C_2O_4Am^2)^{ix} = K (C_2O_4Mg, x C_2O_4Am^2) \quad (1),$$

Comme la concentration de MgC_2O_4 est constante, si je pose : $\frac{K}{(C_2O_4Mg)^i} = K'$, (1) devient :

$$(C_2O_4Am^2)^{ix} = K' (C_2O_4Mg, x C_2O_4Am^2) \quad (2)$$

J'ai vérifié que dans toutes les expériences faites, la phase solide à l'équilibre ne renfermait pas trace de sel d'ammonium,

l'examen microscopique décèle toujours les cristaux d'oxalate de magnésium à $2\text{H}_2\text{O}$ décrits précédemment. Tout l'oxalate d'ammonium se trouve encore en totalité dans la solution : sa concentration est donc connue. Celle de l'oxalate de magnésium libre l'est aussi puisque $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est corps de fond. Je peux donc déduire de la concentration du magnésium en solution celle du magnésium à l'état d'oxalate double.

Soit c cette concentration, et c_1 celle de l'oxalate d'ammonium libre.

D'après les notations qui précèdent l'équation (2) devient :

$$c_1^{xi} = K'c \quad (3).$$

Je supposerai maintenant que $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ est uni avec $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ dans des proportions simples et je ferai successivement $x = 1, 2, 0,1, 0,5$. J'aurai donc dans ce cas : (1)

$$x=1 \quad C=c_1+c \text{ l'équation (3) } (C-c)^i=K'c \quad : \text{ formule } a.$$

$$x=2 \quad C=c_1+2c \text{ devient } (C-2c)^{2i}=K'c_1 \quad : \text{ formule } b.$$

$$x=0,5 \quad C=c_1+0,5c \quad (C-0,5c)^{0,5i}=K'c_2 \quad : \text{ formule } c.$$

$$x=0,1 \quad C=c_1+0,1c \quad (C-0,1c)^{0,1i}=K'c_3 \quad : \text{ formule } d.$$

Or je connais précisément C la concentration totale de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ et également la concentration du magnésium à l'état d'oxalate double. Les formules a, b, c, d me permettent donc de calculer une valeur de K' qui doit être constante.

J'ai effectué trois expériences pour chercher à déterminer la nature de l'oxalate double en solution. (v. p. 102)

APPAREIL. — C'est celui décrit p. 122 et qui m'a déjà servi pour la détermination de la solubilité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$.

(1) Ces formules sont évidentes : si dans l'oxalate double, la valeur de x est supposée égale à 1, la concentration moléculaire de l'oxalate d'ammonium est bien égale à celle du magnésium, si $x=2$, elle en est le double, etc.

TABLEAU XIII

Résultats expérimentaux :

	$\text{C}^{20+}\text{Am}^2$ dans H_2O dans un litre		MgO dans 100 cc de solution		Concentration en $\text{m/mol. gr. par litre}$ de C^{20+}Mg	
	en gr.	en m/mol. gr.	en gr.	en m/mol. gr.	sel simple	sel complexe C.
1 ^{ère} expérience —	17,1	120,5	0,738	18,3	3,64	14,69
2 ^{ème} expérience —	37,1	261,	1,322	32,8	3,64	29,16
3 ^{ème} expérience —	68,	488,	2,776	68,9	3,64	65,26

OPÉRATION. — L'oxalate de magnésium pur cristallisé était placé dans le ballon A. avec l'oxalate d'ammonium. Le ballon était rempli d'eau. L'appareil était mis en marche et la vapeur admise pendant 8 heures à partir du moment où l'ébullition se déclarait : une agitation par courant d'air était créée d'heure en heure. La température était notée à la fin de l'opération et suivie pendant toute la durée de celle-ci. Lorsque les huit heures étaient écoulées, le liquide par pression était passé de A en B : le siphonage de B en A permettait de prélever toujours le même volume. Le volume total du liquide était connu d'où la teneur en oxalate d'ammonium. Dans le liquide très clair, prélevé à la température d'équilibre je dosais MgO contenue dans 50 cm³.

CALCULS. — Je transporte successivement les chiffres fournis par les trois expériences, dans les formules *a*, *b*, *c*, *d*. (1).

Première expérience

				Log. K'	K'	
Formule <i>a</i>	(0,1205-0,01469) ^{1,93}	=	K'	(0,01469)	<u>1,9521</u>	0,89
Formule <i>b</i>	(0,1205-0,02938) ^{3,84}	=	K' ₁	(0,01469)	3,8374	0,0069
Formule <i>c</i>	(0,1205-0,00734) ^{0,96}	=	K' ₂	(0,01469)	0,9247	8,4
Formule <i>d</i>	(0 1205-0 00147) ^{0,19}	=	K' ₃	(0 01469)	1,6572	45 4

(1) Les concentrations sont exprimées en mol. gr. par litre.

Deuxième expérience

Formule <i>a</i>	(0 2610-0 02916) ^{1,94}	= K'	(0 02916)	<u>1 7033</u>	0 505
Formule <i>b</i>	(0 2610-0 05832) ^{3,88}	= K' ₁	(0 02916)	2 8464	0 07
Formule <i>c</i>	(0,2610-0,01408) ^{0,97}	= K' ₂	(0,02916)	0,9459	8,8
Formule <i>d</i>	(0,2610-0,00292) ^{0,194}	= K' ₃	(0,02916)	1,4211	26,4

Troisième expérience

Formule <i>a</i>	(0,4880-0,06526) ^{1,75}	= K'	(0,06526)	<u>0,5309</u>	3,39
Formule <i>b</i>	(0,4880-0,1305) ^{3,70}	= K' ₁	(0,06526)	1,5326	0,341
Formule <i>c</i>	(0,4880-0,0326) ^{0,65}	= K' ₂	(0,06526)	0,8950	7,
Formule <i>d</i>	(0,4880-0,00653) ^{0,167}	= K' ₃	(0,06526)	0,6552	4,5

Les coefficients *i* relatifs à C²O⁴Am² ont été déterminés par la méthode tonométrique de C. Menzies (v. p. 74).

En groupant les résultats donnés par chaque formule, je trouve:

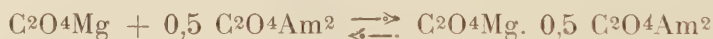
	1 ^{re} opération	2 ^e opération	3 ^e opération	Valeur de x
Formule a	0.89	0.505	3.39	1
Formule b	0.0069	0.07	0.341	2
Formule c	8.4	8.8	7.9	0.5
Formule d	45.4	26.4	4.5	0.1

Pour les formules *a* et *b* la valeur de K' augmente constamment, pour la formule *d* elle diminue au contraire régulièrement. La formule *c* amène à une valeur sensiblement constante. Ainsi, la solution contiendrait donc un oxalate complexe de formule $C^2O^4Mg, 0,5 C^2O^4Am^2$; de plus cet oxalate ne s'est déposé comme phase solide, dans aucune des expériences faites. L'examen du précipité au microscope m'a montré la présence des prismes à base carrée de $C^2O^4Mg \cdot 2H^2O$; l'analyse du précipité bien lavé ne m'a pas permis de reconnaître la présence de l'ammonium même avec le réactif de Nessler.

La constante d'équilibre de la réaction à d'ailleurs réellement pour valeur

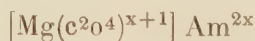
$$K' = \frac{K}{(C^2O^4Mg)^{1/17}} \text{ Si je prends pour } K' \text{ la valeur } 8,35, \text{ la con}$$

stante d'équilibre de la réaction :



devient $K = 0,0117$.

J'ai supposé dans ce qui précède que le sel double formé constitue un complexe non dissocié. Je pourrais, au contraire, en lui attribuant la constitution



me placer dans l'hypothèse où il l'est entièrement. Il faudrait alors, dans les formules donnant les K' , remplacer la valeur 1 prise pour i , par $2x+1$ qui représente ce coefficient quand la dissociation du complexe est totale.

Cette substitution conduit aux nombres suivants pour les diverses formules :

	1 ^{re} opération	2 ^e opération	3 ^e opération	valeur de x
formule <i>a</i>	1051	594	797	1
formule <i>b</i>	147700	97100	18140	2
formule <i>c</i>	572	303	120	0,5
formule <i>d</i>	1.05	53.5	7.8	0.1

Aucune de ces formules ne donne une valeur constante pour K' mais on peut observer que seules paraissent acceptables les valeurs de x égales à 1 ou 0,5 (la formule *a* correspondant à la valeur x=1 présente les variations les moins considérables).

La constitution du complexe en solution est certainement simple, elle correspond aux formules



Si l'application de la loi d'action de masse ne m'a pas permis de déterminer exactement la constitution du sel double en solution j'ai pu, du moins, établir qu'il s'agit d'un complexe dans lequel la proportion des sels est très simple. L'expérience montre de plus que l'équilibre se réalise en présence de la phase solide $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}.2\text{H}^2\text{O}$. (1)

Zone de précipitation et de dissolution de l'oxalate de magnésium

J'ai montré précédemment que le passage de la deuxième à la troisième phase de l'action de l'oxalate d'ammonium sur le chlorure de magnésium s'accomplissait par la disparition complète du précipité d'oxalate de magnésium forme. J'ai étudié ce phénomène pour le cas d'une teneur

(1) Ces résultats appellent une réserve : ils sont établis en supposant que la solubilité de l'oxalate de magnésium dans une solution, où il existe comme phase solide, en présence d'autres sels, est la même que dans l'eau pure.

presque constante en magnésium de la solution. Il est évident que lorsque la concentration initiale en magnésium varie, celle de l'oxalate d'ammonium nécessaire pour faire passer tout le magnésium précipité à l'état d'oxalate double varie également.

La détermination de la frontière qui limite la zone de précipitation de l'oxalate de magnésium de celle de sa dissolution totale, lorsque la concentration initiale du métal varie dans la solution, était de première importance en pratique. J'ai donc expérimentalement déterminé cette frontière.

J'ai effectué à cet effet six séries de quatre ou cinq expériences. Dans chaque série la concentration initiale en magnésium (chlorure) était fixe, mais la proportion d'oxalate d'ammonium augmentait d'une expérience à l'autre (1).

Elle était telle que de la première à la dernière expérience apparaissait puis disparaissait la phase solide de l'oxalate de magnésium. Lorsque l'équilibre était établi je dosais l'oxalate de magnésium précipité au moyen du permanganate de potassium. J'en déduisais la quantité de magnésium et d'ion C_2O_4 présents à l'équilibre en solution.

J'ai tracé pour chaque série d'expérience la courbe donnant les proportions de magnésium et d'oxalate existant en solution à l'équilibre. En abscisses était portée la concentration de l'oxalate d'ammonium restée en solution, en ordonnée celle du magnésium. Les courbes ont un coefficient angulaire qui diminue et sont finalement asymptotes à la droite représentant la concentration maximum de magnésium utilisé dans la série d'expériences considérées.

Ces essais ont été précédés d'opérations faites pour déterminer le maximum de temps nécessaire pour obtenir l'équilibre,

(1) Je partais de la concentration initiale 0,00365 mol. gr. par litre en magnésium qui représente la concentration de la solution saturée d'oxalate de magnésium, puis j'ai successivement pris des concentrations initiales 2, 5, 10, 20, 30 fois plus grandes. Les résultats obtenus dans une série d'expériences me permettaient de déduire approximativement les concentrations initiales d'oxalate d'ammonium à utiliser pour encadrer les phénomènes de précipitation puis de dissolution de l'oxalate de magnésium solide.

j'ai pu constater qu'après deux heures et demie cet équilibre est atteint. Cependant j'ai chauffé quatre heures en maintenant une douce ébullition.

L'appareil utilisé était un ballon de 100 cm³. Une graduation placée sur le col permettait de lire le volume de la solution au moment de l'équilibre. Les réactifs étaient introduits dans le ballon ainsi que l'eau distillée nécessaire pour que l'opération puisse se terminer sans une addition nouvelle de ce corps.

Tous les ballons étaient disposés en même temps sur un bain de sable. Lorsque l'ébullition avait été prolongée pendant quatre heures, l'opération était arrêtée. Le liquide était décanté, puis le précipité lavé avec une solution saturée d'oxalate de magnésium. Quelques cristaux prélevés étaient examinés au microscope puis réunis de nouveau au précipité. Celui-ci dissous dans le ballon au moyen de l'acide sulfurique dilué donnait une solution oxalique que je titrais à froid par le permanganate de potasse.

Je résume ci-dessous les résultats obtenus. (V. tableau p. 108)

Remarques :

1^o Durant ces opérations j'ai pu constater que lorsque la précipitation a été faible l'apparition du précipité a toujours mis longtemps à s'effectuer, ce n'est guère qu'après deux heures de chauffage qu'elle commence.

2^o J'ai poussé aussi loin que possible la concentration initiale en sel de magnésium. J'étais semblé-t-il limité par la solubilité de l'oxalate d'ammonium à la température d'ébullition de la solution obtenue. J'ai remarqué que dans l'opération 4, (6^e série), la saturation en oxalate d'ammonium (d'après les chiffres que j'ai relevés, 41 parties de ce sel cristallisé se dissolvant dans 100 gr. d'eau bouillante) avait été atteinte sinon dépassée. En effet la solution saturée correspond à une concentration de 29 % tandis que j'ai atteint 33,6 %. Il est donc possible que la solubilité apparente de l'oxalate d'ammonium dans les circonstances où j'opérais ait été dépassée.

3^o Dans toutes les expériences où il s'est produit un dépôt, son examen chimique et microscopique m'a permis de constater

TABLEAU XIV

Nos de l'exp.	MgO mise en jeu	C ² O ⁴ Am ² mise en jeu	Volume final de solution	Précipité observé	MgO précipité à l'équilibre	C ² O ⁴ Am ² restant à l'équilibre	Concentration à l'équilibre dans 1000 cm ³	
							Am ² C ² O ⁴	MgO
1 ^{re} Série								
1	0.365	3.65	103.3	insignifiant	0.015	3.64	35.3	3.39
2		5.47	103.	— d° —	0.013	5.46	53.	3.42
3		7.30	103.6	{	0.015	7.29	70.5	3.38
4		9.12	103.1		0.019	9.10	88.5	3.36
5		10.95	93.1		0.028	10.92	117.	3.62
2 ^e Série								
1	0.730	3.65	103.	assez abondant	0.232	3.42	33.2	4.83
2		7.30	104.3	insignifiant	0.022	7.28	70.	6.77
3		10.95	104.3	— d° —	0.024	10.93	105	6.77
4		14.6	100.	{	0.024	14.58	145.8	7.06
5		21.9	97.6		0.019	21.88	226.	7.29
3 ^e Série								
1	1.825	3.65	109.	abondant	1.37	2.28	20.9	4.18
2		18.25	110.	assez abondant	0.21	18.04	164	14.68
3		27.37	108.6	insignifiant	0.02	27.35	253.	16.61
4		36.5	109.	— d° —	0.02	36.48	335	16.56
5		54.75	109.	— d° —	0.02	54.73	500	16.56
4 ^e Série								
1	3.65	3.65	110	considérable	3.09	0.56	5.1	5.1
2		18.25	110	— d° —	2.40	15.85	144.	11.37
3		36.5	110	important	0.41	36.1	328	29.4
4		73	105.8	très léger	0.05	72.95	690	34.
5		109.5	72.5	insignifiant	0.008	109.5	1510	50.2
5 ^e Série								
1	7.30	7.30	100.4	considérable	6.19	1.1	11.	11.05
2		36.5	101	— d° —	4.47	36.	356	28.
3		73	109	insignifiant	0.01	73.	670	66.9
4		146	112.5	nil	0.000	146.	1300	64.9
6 ^e Série								
1	10.95	10.95	97.8	considérable	10.19	0.76	7.8	7.97
2		54.75	93.7	— d° —	6.50	48.25	515.	47.5
3		109.5	94.	insignifiant	0.01	109.5	1165	116.4
4		219	89.3	nil	0.000	219.	2440.	122.8
Tous les chiffres ci-dessus expriment des mill. mols/l.								

Tous les chiffres ci-dessus expriment des milli molécules grammes

qu'il était formé d'oxalate de magnésium normal $C^2O^2Mg. 2H^2O$. J'avais pensé qu'une formation d'oxalate double pouvait être observée. Or l'examen chimique au moyen du réactif de Nessler des cristaux formés, bien lavés avec la solution d'oxalate de magnésium, ne m'a pas permis d'y déceler l'ammonium. D'autre part l'analyse quantitative du précipité obtenu dans la première opération des séries 3, 4, 5, 6 montre l'impossibilité de la formation de l'oxalate double.

L'expérience 4 de la 6^e série m'a fourni une solution dont la concentration en oxalate d'ammonium était considérable (sensiblement 33,6 %). Un très léger refroidissement y a provoqué un dépôt d'oxalate en aiguilles. Celui-ci immédiatement filtré et séché a révélé à l'analyse la composition $C^2O^4Am^2, H^2O, 0,03 C^2O^4Mg$ ce qui exclut toute possibilité de formation d'oxalate double. Les cristaux observés au microscope sont constitués par d'énormes prismes à section carrée ressemblant à la fois à l'oxalate d'ammonium et à l'oxalate de magnésium. Ainsi est confirmé le fait que même à chaud vers 100°, les solutions examinées ne donnent pas naissance à une phase solide constituée par un oxalate double à coefficients simples.

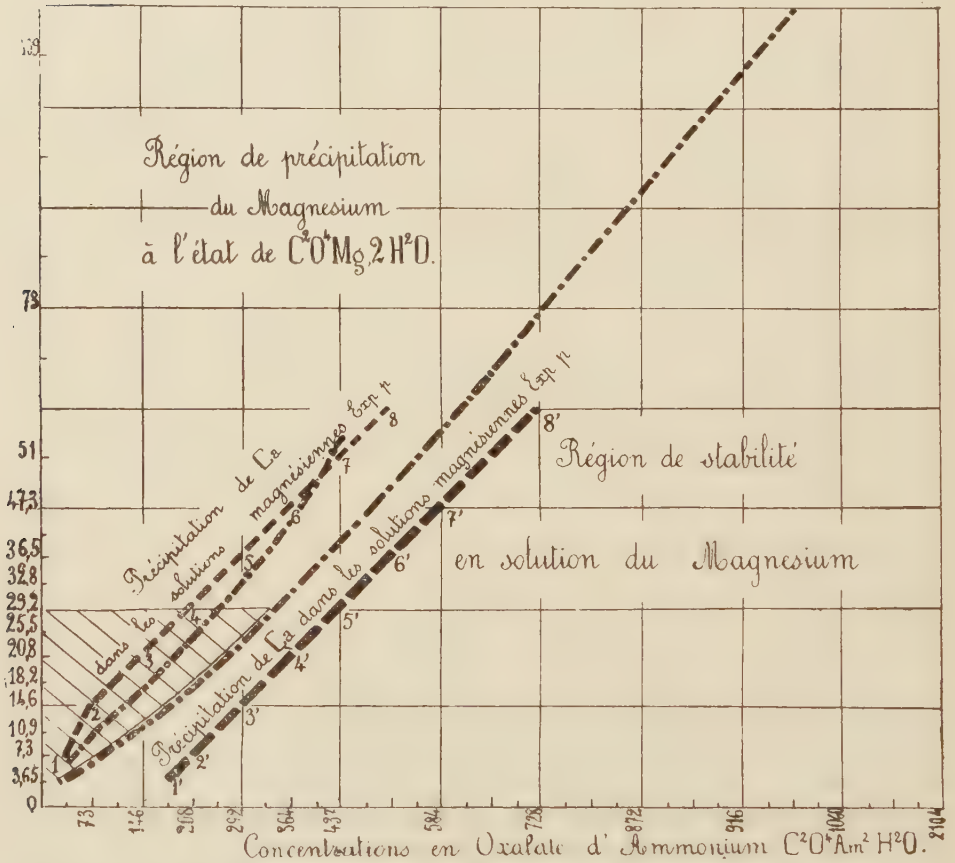
L'examen microscopique m'a montré dans tous les précipités les formes cristallines que j'ai déjà décrites dans mes expériences antérieures, aiguilles prismatiques à section carrée qui se raccourcissent et s'épaississent lorsque la concentration de la liqueur s'accroît tant en C^2O^4 qu'en Mg. Dans les expériences de la 6^e série, ces aiguilles se sont rapetissées et élargies au point de ressembler aux cubes que j'ai observés déjà maintes fois dans les mêmes circonstances.

Courbe frontière

J'ai tracé ci-dessous au moyen des courbes représentant graphiquement les résultats des 6 séries d'expériences, (courbes formées des points figurant la composition globale en Mg et en $C^2O^4Am^2$ de la solution, au moment où le précipité se dissout) la courbe définitive qui sépare le plan en deux régions distinctes, celle de précipitation du magnésium sous forme d'oxalate, celle dans laquelle il reste en solution.

Cette courbe ne diffère pas beaucoup d'une droite. Elle montre que le maintien en solution du magnésium exige une concentration moléculaire d'oxalate d'ammonium, décuple de celle du magnésium. Ce faible rapport $\frac{\text{Mg}}{(\text{C}^2\text{O}_4\text{Am}^2)} = \frac{1}{10}$ limite rapidement la quantité du magnésium qui pourra être maintenue en solution par l'oxalate d'ammonium ; la concentration maximum qu'on peut pratiquement réaliser pour ce sel est voisine de 30 % (2, 11 mol. gr. par litre) il s'ensuit qu'elle permettra la solution de 0,21 atome gr. de magnésium anhydre par litre.

Courbe N° 4



En ordonnées sont portées les concentrations du Mg en mol, gr. par litre.

CHAPITRE V

SOLUBILITÉ DE L'OXALATE DE MAGNÉSIUM

EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'AMMONIUM

Etude de l'équilibre en milieu homogène

SOMMAIRE. — Emploi de la méthode de Malaguti - Résultats - Conclusions - Infirimation de ces conclusions par la méthode calorimétrique - Résultats acquis.

J'ai essayé de déterminer directement cet équilibre en me basant sur une méthode décrite en 1853 (103) par Malaguti. Ce chimiste étudia le partage des acides et des bases en solution dans le cas où deux sels sont mis en présence. D'après lui, ses recherches permettaient d'établir la commune limite existant entre les deux couples opposés d'un système de quatre sels, quand ils sont mis en solution. La méthode utilisée par Malaguti consistait à verser le mélange des solutions aqueuses des deux sels, dans un grand excès d'alcool de bois. Dans le cas où deux des sels, sur les quatre présents à l'équilibre, sont insolubles dans l'alcool, l'analyse du précipité permet facilement de déterminer la proportion des sels du premier couple, transformée en ceux du couple opposé. Une hypothèse est évidemment introduite : Malaguti admet que la dilution dans l'alcool ne modifie pas la répartition des acides entre les bases et que la composition du précipité représente bien l'état des combinaisons dans la solution aqueuse. Ce point est certainement contestable, mais Malaguti le considéra probablement

comme démontré par les résultats qu'il obtint. D'autre part, des savants distingués ont signalé ces travaux sans les contester et ont admis leurs résultats (104-105).

Pour appliquer cette méthode, il était tout d'abord indispensable de savoir quelle était la solubilité, de $MgCl^2$, $AmCl$, $C^2O^4Am^2$, C^2O^4Mg dans le liquide précipitant.

SOLUBILITÉ DES CHLORURES

L'alcool était distillé dans un appareil de verre lavé à l'acide sulfurique concentré, à l'eau distillée et séché. Les cent premiers centimètres cubes distillés étaient rejetés après avoir servi à rincer l'appareil. Les cent derniers étaient laissés dans le ballon à distillation.

Un essai qualitatif m'a montré que les chlorures de magnésium et d'ammonium ne sont pas précipités de leur solution par l'alcool à 93° et par le mélange alcool-éther (200 cm³ alcool à 93° et 100 cm³ éther sulfurique distillé sur le sodium) dans les conditions suivantes :

Essai sur AmCl. — Il était effectué avec une solution à 10 % de $AmCl$. 1 cm³ de cette solution traité par

1 cm ³ d'alcool à 93°2 ou 1 cm ³ d'alcool éthéré ;			
2	—	—	—
3	—	—	—
4	—	—	—
5	—	—	—
10	—	—	—
15	—	—	—
20	—	—	—

$AmCl$ n'a donné aucun précipité, même après 10 heures de contact. Une solution à 20% de $AmCl$ a donné le même résultat.

Essai sur $MgCl^2$ — Des solutions de $MgCl^2$ dont la concentration variait de 0,45 à 2,25 % se sont conduites de semblable façon. Ainsi dans les conditions sus indiquées, les chlorures d'ammonium et de magnésium ne précipitent pas par l'alcool éthéré ou l'alcool à 93°.

SOLUBILITÉ DES OXALATES

1^o *Solubilité de C²O⁴Am².* — L'essai qualitatif signalé ci-dessus reproduit sur une solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid (4 gr. 16 %) est positif dès l'addition de 1 cm³ d'alcool. Je procède donc à l'essai quantitatif.

Essai quantitatif. — J'additionne 20 cm³ d'une solution à 4,16 % dans 300 cm³ d'alcool (D_{15,8} = 0,813) correspondant à un alcool à 93°2) — L'addition de C²O⁴Am² dans l'alcool a provoqué immédiatement la formation d'un précipité très épais. Je laisse 5 minutes en contact à 18° et je filtre. — Cette filtration dure 3/4 d'heure. La solution filtrée, évaporée à sec au bain-marie laisse un résidu peu important qui dosé par MnO⁴K représente 0 gr. 162 de C²O⁴Am²H²O. La solution alcoolique

renfermait donc par litre $\frac{0,162 \times 10}{3,2} = 0 \text{ gr. } 5$ de ce sel.

La même opération est recommencée en remplaçant l'alcool à 93°2 par un mélange de 200 cm³ alcool à 93°2 et 100 cm³ éther anhydre — Le résidu de l'évaporation pèse 0 gr. 062 — La solution éthéro-alcoolique renfermait donc :

$$\frac{10 \times 0,062}{3,2} = 0 \text{ gr. } 19 \text{ par litre.}$$

SOLUBILITÉ DE L'OXALATE DE MAGNÉSIUM. — J'ai déterminé directement celle-ci dans l'alcool éthéré. La solubilité de C²O⁴Mg dans l'eau étant bien inférieure à celle de C²O⁴Am². H²O, j'ai opéré sur 100 cm³ de solution, contenant 0 gr. 0445 C²O⁴Mg. 2H²O. J'ai effectué la précipitation de C²O⁴Mg de leur solution aqueuse par addition d'alcool éthéré : j'utilisais quinze volumes de celui-ci pour un volume de solution aqueuse de l'oxalate. Il se forme immédiatement un faible trouble opalescent qui s'accroît avec le temps. Après 5 heures d'attente, je filtre l'oxalate de magnésium précipité, le précipité calciné est pesé à l'état de MgO : poids trouvé : 0 gr. 0117 correspondant à 0 gr. 0432 C²O⁴Mg, 2H²O.

Il est donc resté en solution $\frac{0,0445 - 0,0432}{1,6} = 0 \text{ gr.0008}$
d'oxalate de magnésium.

La solubilité du sel est extrêmement faible dans le mélange éthéro-alcoolique.

La méthode Malaguti pouvait être appliquée à l'étude de l'équilibre visé.

Détermination de l'équilibre.

APPAREIL. — L'opération était faite dans le vase gradué décrit page 74.

OPÉRATION. — La détermination avait lieu, soit à partir de l'oxalate d'ammonium et du chlorure de magnésium, soit à partir du couple résultant, oxalate de magnésium et chlorure d'ammonium.

Les deux sels solides étaient mis en solution à la température d'ébullition de l'eau dans un volume déterminé. Après un temps de chauffage variable, la solution aqueuse était brusquement versée dans 15 fois son volume d'alcool éthéré (2 volumes d'alcool à 93°5 — 1 volume d'éther anhydre). Le précipité obtenu filtré, lavé à l'alcool éthéré jusqu'à élimination complète des chlorures était ensuite calciné. La magnésie obtenue, pesée permettait de connaître la quantité d'oxalate de magnésium qui existait dans la solution équilibrée, au moment où la précipitation avait été exécutée.

RÉSULTATS. — Du chiffre ainsi obtenu et des quantités de sels mis en présence au début de la réaction, je pouvais immédiatement déduire les proportions (concentrations en mol. gr. par litre) des corps en présence au moment de l'équilibre. Les coefficients i étant connus pour tous les sels, la loi d'action de masse donne :

$$K_{Mg} = \frac{C_{C^2O^4Mg}^{i_1} \cdot C_{AmCl}^{2i_2}}{C_{C^2O^4Am^2}^{i'_1} \cdot C_{MgCl^2}^{i'_2}}$$

Le tableau 14 résume les résultats obtenus.

TABLEAU XIV

Opérations avec le couple $C^{2+}O^{4-}Mg, AmCl$

Poids des mises en $0.0^{+}Mg.2H^{2}O$	Corps seu $NH^{+}Cl$	Magnésium			Température de la solution équilibrée	Composition du mélange précipitant en (volume)			Temps de contact avec le alcool étheré	Observations
		Introduit	Précipité	Proportion % de précipité		Alcool $\approx 93\%$	Ether anhydre	solution		
$0.0^{+} 0.875$	$5.0^{+} 23$	$0.0^{+} 0.158$	$0.0^{+} 0.162$	100	100°	1000	500	100	5 heures	
$0.0^{+} 0.775$	$12.0^{+} 52$	$0.0^{+} 0.127$	$0.0^{+} 0.0895$	70,5	16°	1620	810	100	30 minutes	
$0.0^{+} 0.604$	$12.0^{+} 52$	$0.0^{+} 0.099$	$0.0^{+} 0.059$	59,7	23°	1200	600	125	} filtration immédiate après la précipitation	
$0.0^{+} 0.898$	$12.0^{+} 52$	$0.0^{+} 0.147$	$0.0^{+} 0.092$	47,1	23°	1200	600	125		

TABLEAU XIV suite

Opérations avec le couple $\text{C}^{204} \text{N}^{14}$ et Mg^{24}

Séjour de l'échantillon		Opagénium			Température de la solution équilibrée	Composition du mélange précipitant		Temps de contact avec l'alcool étheré	Observations
$\text{C}^{204} \text{N}^{14}$ m.c.	Mg^{24} m.c.	Introduit	Précipité	Stochiometrie précipitée %		Alcool à 95°	Solées analysées		
0^{e} 4251	0^{e} 4165	0^{e} 0385	0^{e} 0379	98,5	100°	1000	500	5 heures	Après la précipitation, on a étheré l'0,079 g de magnésium, on le sèche sous vide et on l'analyse.
0^{e} 1000	0^{e} 0449	0^{e} 0114	0^{e} 0102	88,1	100°	1500	"	15 minutes	
0^{e} 1000	0^{e} 0449	0^{e} 0114	0^{e} 0095	81,5	100°	1000	500	15 minutes	
1^{e} 420	0^{e} 0898	0^{e} 0229	0^{e} 0214	93,3	16°	566	283	1^{h} 20	Filtration immédiate après la précipitation.
2^{e} 840	0^{e} 0718	0^{e} 0183	0^{e} 0183	100	16°	733	366	1^{h} 30	
1^{e} 3256	0^{e} 906	0^{e} 2310	0^{e} 2247	98,2	2°	236	664	15 heures	Se déplace de Mg^{24} par la méthode Volhard à partir de la précipitation. 0,079 g de magnésium.
1^{e} 3404	0^{e} 906	0^{e} 2310	0^{e} 2238	97,	2°	300	600	15 heures	

Dans les opérations faites avec $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ et NH^4Cl j'ai observé qu'un temps très long de contact avec l'alcool éthéré est nécessaire pour que la précipitation de l'oxalate de magnésium puisse s'effectuer. La proportion précipitée est faible. Il faut aussi remarquer que la quantité de magnésium mise en jeu étant très petite, les erreurs relatives peuvent devenir assez considérables.

Les opérations faites à partir de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ et MgCl^2 ont été plus variées et plus démonstratives. En partant du couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ et MgCl^2 la précipitation totale du magnésium à l'état d'oxalate montrait une transformation complète du couple. De plus la précipitation par l'alcool éthéré est beaucoup plus rapide que dans le cas du couple antagoniste.

Pour diminuer les erreurs relatives dues à la faible solubilité de MgC^2O^4 , deux opérations ont été également faites à basse température (2 degrés) car l'oxalate de magnésium restant facilement en sursaturation, il était possible d'opérer en solution beaucoup plus concentrée. J'ai pu précisément noter une précipitation pratiquement totale du magnésium à l'état d'oxalate. Le dosage de MgCl^2 dans les liqueurs éthéro-alcooliques filtrées m'a confirmé que tout le chlore reste bien en solution.

Enfin, dans certaines de ces expériences j'ai utilisé le chlorure d'ammonium.

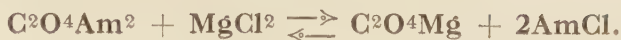
CONCLUSIONS. — L'expérience prouve que le magnésium précipite complètement à l'état d'oxalate, à 2,16 ou 100 degrés, qu'on parte du couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ et MgCl^2 , ou du couple antagoniste, Ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant : 1^o que l'état d'équilibre du système contenant $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$, AmCl , MgCl^2 n'est précisément atteint que lorsque la presque totalité du magnésium est transformé en oxalate ; 2^o que cet état d'équilibre n'est pas influencé de façon appréciable par la température.

Ces résultats méritaient d'être confirmés. Ils s'éloignent en effet assez des exemples connus de doubles décompositions salines. Berthelot a établi (106) que lorsqu'un couple de deux

sels d'ions différents réagissent, si les bases et les acides formant ces sels sont sensiblement de même force, les proportions de chaque sel à l'équilibre sont presque égales.

Bien que ces conditions, ne soient pas tout à fait celles de mes expériences, il apparaissait utile de vérifier par la méthode calorimétrique les résultats acquis. Il est bien évident que si le couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} + 2\text{AmCl}$ représentait l'état d'équilibre du système, aucune réaction ne devait être constatée par leur mise en contact.

Détermination calorimétrique de l'équilibre



ORGANISATION DES EXPÉRIENCES.— Pour que la détermination soit faite dans les conditions de précision maximum, il était nécessaire de mesurer une élévation aussi forte que possible de température. Il fallait donc opérer sur des solutions d'autant plus concentrées que les dégagements de chaleur dans les réactions entre sels sont très faibles. Or, l'oxalate de magnésium est très peu soluble — à 100°, 0 gr. 54 par litre ($\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) soit 0 mol. gr. 00364. — En admettant même un dégagement de 500 calories par mol. gr. entrée en réaction, l'élévation de température mesurée ne pouvait être au maximum que de 2/1000 de degré.

Je me suis basé sur la propriété toute spéciale qu'à l'oxalate de magnésium de pouvoir rester stable en solution sur-saturée à froid, pour obtenir une concentration de sels telle que la détermination soit possible. Il est alors évident que les résultats ne pourront être comparés qu'à ceux obtenus à la même température par la méthode de Malaguti.

L'étude de la réaction thermique du couple inverse : $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ et MgCl^2 ne pouvait pas s'effectuer aussi commodément dans les mêmes conditions. L'oxalate d'ammonium, très soluble à chaud l'est fort peu à froid : 4 gr. 16 % en $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ à 16°-18°, 2% à 25°, de sorte que la reproduction exacte des concentrations correspondant à celles du couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} + 2\text{AmCl}$ ne fut pas possible à la même température.

J'ai donc fait plusieurs opérations, les unes vers 16-17° avec une concentration assez forte en $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$: 42 gr. 5 par litre ; les autres vers 2 à 5° avec une concentration plus faible en oxalate $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$, H^2O : environ 20 gr. par litre.

APPAREIL EMPLOYÉ. — J'ai utilisé le calorimètre simple décrit par W. Nernst (Traité de Chimie générale, 2^e partie, p. 192, Edition 1923) et qui consiste en :

1^o Un vase A extérieur, en verre servant d'enveloppe au calorimètre (5 litres) ;

2^o Vase B calorimétrique contenant une des solutions devant réagir (2 litres) ;

3^o Eprouvette C calorimétrique contenant l'autre solution (la plus concentrée) ;

4^o Un agitateur *a.* en cuivre ;

5^o 2 thermomètres Baudin *t* et *t'*, à échelles rigoureusement comparées et permettant de connaître la température de chacune des solutions au moment de la réaction (immédiatement avant et après ;

6^o Un couvercle de bois isolant.

Pour obtenir des résultats précis, il était nécessaire d'opérer à deux. Il était alors commode de repérer exactement et au même moment, avant et après l'opération, les températures données par les deux thermomètres. Enfin, lorsque j'opère aux basses températures, tout l'appareil calorimétrique est plongé dans un grand thermostat contenant de la glace fondante.

MESURES. — Les mesures sont très délicates surtout lorsqu'il s'agit de déterminer la chaleur de réaction du couple $\text{C}^{20}\text{O}^{+}\text{Mg} + 2 \text{AmCl}$ ou la chaleur de dilution de l'oxalate de magnésium. Malgré que l'opération soit faite à basse température, l'instabilité des solutions sursaturées rend les mesures difficiles. Il est en

effet nécessaire, pour obtenir des résultats exacts de ne provoquer la réaction que lorsque les deux solutions sont sensiblement à la même température (1).

Après avoir préparé la solution sursaturée d'oxalate de magnésium et en avoir prélevé 10 cm³ pour le dosage du magnésium en solution, celle-ci était introduite dans le vase calorimétrique. La température de la solution était notée et il était alors ajouté dans le thermostat la quantité d'eau ordinaire nécessaire pour obtenir la température de la solution d'oxalate de magnésium ($x = \frac{1000 T}{t_2 - T}$ = quantité d'eau à t_2 degrés à ajouter à 1 litre d'eau à 0° pour atteindre la température T de la solution d'oxalate de magnésium). La solution de AmCl, contenue dans l'éprouvette centrale, était introduite dans le calorimètre au moment où sa température était inférieure de 0°2 à celle de la solution de C²O⁴Mg. Cette température s'élevait encore légèrement. Les deux solutions étaient vivement agitées et nous notions l'état thermique de chacune d'elle. Le fond de l'éprouvette de AmCl était aussitôt brisé avec une tige d'acier fine et pointue, le mélange des deux solutions fortement agité et la température notée à intervalles très rapprochés (toutes les 15 secondes) pendant plusieurs minutes. Cette façon de procéder fut établie après 7 opérations préliminaires.

Chaque détermination comportait 3 mesures qui étaient :

Dans le cas du couple C²O⁴Mg et AmCl.

1° La détermination de la chaleur de réaction de



2° La détermination de la chaleur de dilution de C²O⁴Mg et celle de AmCl dans les mêmes conditions de concentration et de température observées dans la détermination précédente ;

(1) Une autre difficulté tient à la forte chaleur de dilution de AmCl qui limite de concentration à prendre pour C²O⁴Mg.

TABLEAU XVI

Expériences à partir du couple $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 - \text{Mg Cl}^2$

$\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ utilisé			Mg Cl^2 utilisé		Température				
goids (en gr.)	dilution dans	Température de la solution	goids (en gr.)	dilution dans	Température de la solution	du thermostat	moyenne du mélange avant la réaction	minimum observé pendant la réaction	différence observée
10	500	5,215	9,2	100	5,280	5,12 à 5,20	5,224	5,214	-0,010
9,9	500	2,503	8,82	100	2,485	2,4 à 2,6	2,500	2,500	0,000
Chaleurs de dilution									
1° de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$									
Eau									
Température									
10	500	5,200	100	5,215		5,12 à 5,20	5,203	5,188	-0,015
9,9	500	2,425	100	2,425		2,4 à 2,6	2,425	2,425	0,000
2° de Mg Cl^2									
Eau									
Température									
9,2	100	5,150	500	5,150		5,12 à 5,20	5,150	5,185	0,035
8,82	100	2,479	500	2,504		2,4 à 2,6	2,501	2,533	0,032

Expériences à partir du couple $C^{20^4}Mg - AmCl$

$C^{20^4}Mg$ utilisé		Am Cl utilisé		Température				
Poids (en gr.)	dissous dans	Poids (en gr.)	dissous dans	Température de la solution	du thermostat	moyenne du mélange avant la réaction	minimum observé pendant la réaction	différence observée
23,22	500	23,3	100	5,62	3,30 à 3,50	5,500	5,445	-0,055
19,65	500	23,3	104,2	4,36	4,50	4,151	4,100	-0,051
Chaleurs de dilution								
1 ^o de $C^{20^4}Mg$								
$C^{20^4}Mg$ utilisé		Eau		Température				
19,00	500	100	6,082	5,972 5,950 -0,022				
2 ^o de Am Cl								
Am Cl utilisé		Eau		Température				
23,3	100	500	4,745	4,710 4,515 -0,195				

Dans le cas du couple $C_2O_4Am_2$ et $MgCl_2$:

1° La détermination de la chaleur de réaction de $C_2O_4Am_2$ sur $MgCl_2$;

2° La détermination de la chaleur de dilution de $C_2O_4Am_2$ et celle de $MgCl_2$, dans les mêmes conditions de concentration et de température observées dans la détermination précédente.

Dans ce cas, les difficultés expérimentales signalées plus haut n'existaient pas. En particulier la stabilité de la solution des deux sels mis en jeu permettait facilement d'attendre que l'égalité de température des deux solutions fut établie.

Résultats expérimentaux pages 122-123.

CALCULS ET APPROXIMATION. — La quantité de chaleur dégagée par la réaction était donnée par $Q. = Mc (\theta. - \theta_0)$ M étant la masse totale, c , la chaleur spécifique, θ , et θ_0 les températures finale et initiale.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE INITIALE. — La température initiale θ_0 s'obtient à partir des températures de chaque solution au moment du mélange. Si M_1 et M_2 , C_1 et C_2 t_1 et t_2 sont respectivement les masses, les chaleurs spécifiques, les températures de chacune des solutions, θ_0 est donné par :

$$\theta_0 = \frac{M_1 C_1 t_1 + M_2 C_2 t_2}{M_1 C_1 + M_2 C_2} \quad (1).$$

Je ne connais pas les chaleurs spécifiques des solutions d'oxalate de magnésium et d'oxalate d'ammonium, mais celles-ci peuvent facilement se calculer, d'après Marignac (Voir Mécanique chimique t. 1, p. 500 à 504 de M. Berthelot) à partir de chaleurs spécifiques des solutions de KCl , $AmCl$, $MgCl_2$, $C_2O_4K_2$ qui sont connues. En utilisant les indications de Marignac j'ai obtenu les valeurs suivantes :

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS DE

dans

50 mol.gr. d'eau 100 mol.gr. d'eau 200 mol.gr. d'eau

1 mol.gr. KCl.	0.8344	0.9055	0.9490
1 mol.gr. AmCl.	0.8870	0.9382	0.9670
1 mol.gr. C ² O ⁴ K ² .	0.8389	0.9083	0.9504
1 mol.gr. MgCl ² .	0.8665	0.9235	0.9594
1 mol.gr. C ² O ⁴ Am ² .	0.8915	0.9410	0.9684
1 mol.gr. C ² O ⁴ Mg.	0.8700	0.9263	0.9608

Ces chaleurs spécifiques ne sont peut-être pas très exactes mais il est facile de démontrer que même si l'on confondait la chaleur spécifique de la solution avec celle de l'eau, l'erreur serait à peine de l'ordre des erreurs d'expérience, En prenant pour une solution déterminée la valeur approchée de la chaleur spécifique donnée par le tableau, l'erreur devient négligeable.

En effet si je divise la fraction (1) haut et bas par C_2 , si je pose $\frac{C_1}{C_2} = r$ et que je différencie l'expression obtenue j'obtiens

$$t = \frac{M_1 r_1 t_1 + M_2 t_2}{M_1 r_1 + M_2} \quad \frac{dt}{dr} = \frac{M_1 M_2 (t_2 - t_1)}{(M_1 r_1 + M_2)^2}$$

et je vois que

$$\Delta r = \frac{C_1}{C_2} - \frac{C_1}{C'_2}$$

C_1 étant la chaleur spécifique de l'eau C_2 celle de la solution de C²O⁴Mg

$C'_2 = 1$ la valeur approximative prise pour la solution de C^2O^4Mg .

$$\Delta r = \frac{1}{0,92} - 1 = 1,09 - 1 = 0,09.$$

c'est-à-dire approximativement, 0,1.

D'autre part, dans toutes mes expériences, les valeurs des divers facteurs entrant dans la formule (1) ont été

$$M_1 = 500 \quad t_1 = 3^{\circ}10 \quad M_2 = 100 \quad t_2 = 3^{\circ}20$$

en admettant que l'écart maximum de température au moment où elles ont été mélangées soit de $0^{\circ}1$.

Dans ces conditions $\Delta t = 0^{\circ}0015$ exprime l'erreur possible sur la valeur de la température moyenne.

Si le même calcul est fait, en prenant pour la chaleur spécifique de la solution de MgC^2O^4 , une valeur de 0.92 au lieu de 0.94, pour celle de $AmCl$, la valeur réelle 0.80, Δr vaut alors :

$$\Delta r = \frac{0.94}{0.80} - \frac{0.92}{0.80} = 0.025; \Delta t = 0^{\circ}00035$$

erreur complètement négligeable.

J'admets également qu'après la double décomposition, la chaleur spécifique du mélange reste la même, d'après les chiffres donnés par Berthelot (loc. cit.) et les observations de Marignac. L'erreur d'ailleurs serait négligeable sur Q_1 pour une différence de 1/50 dans les chaleurs spécifiques admises,

$$\Delta Q = M \Delta c (t - t_0) = 600 \times 0,02 \times 0,1 = 1^{\circ}2,$$

avec les nombres utilisés précédemment.

ERREUR SUR $\theta_1 - \theta_0$. — Cette erreur peut être considérable, car l'élévation de température observée a toujours été très faible et voisine de $0^{\circ}05$. L'erreur maximum absolue commise est de 0.005 de degré, de sorte que l'erreur relative sur la température peut atteindre 1/10. Il en est de même sur la quantité de chaleur mesurée.

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{MC\Delta(\theta_1 - \theta_0)}{MC(\theta_1 - \theta_0)} = \frac{1}{10}$$

L'erreur est évidemment considérable, mais il a été possible cependant de mesurer plus qu'un ordre de grandeur du phénomène.

CHALEURS DE DILUTION. — Les calculs font intervenir les chaleurs de dilution. J'ai pu constater, en particulier au sujet du chlorure d'ammonium, que les données de Thomsen, valables pour 18° ne le sont plus du tout pour des températures voisines, de 0°. A à 4°5 elle a été trouvée égale à 2,22 fois celle donnée par le savant danois à 18° dans les mêmes conditions de dilution.

RÉSULTATS DU CALCUL. — En utilisant les nombres obtenus, je suis arrivé aux résultats suivants :

(Voir tableau n° 17)

CONSÉQUENCES. — 1° Les résultats ci-dessus montrent que la réaction :



met en jeu pour la transformation complète d'un couple en l'autre — en prenant comme unité la molécule gramme 807 petites calories.

Pour arriver à l'équilibre en partant des corps C^2O^4Mg et $2 AmCl$ (1 molgr. du premier, 2 molgr. du second), le système dégage 537 calories. Si on part des quantités équimoléculaires du couple inverse ($C^2O^4Am^2 + MgCl^2$), le système, pour arriver à l'équilibre, absorbe 270 petites calories).

J'en conclus que lorsque la réaction est effectuée et que l'équilibre est établi, l'état de la solution est représenté par 2/3 molécules $C^2O^4Am^2$, 2/3 molécules $MgCl^2$, 1/3 molécule C^2O^4Mg , 2/3 de molécule $AmCl$.

Je constate que ces résultats sont bien en accord avec les règles thermochimiques données par Berthelot qui indique

TABLEAU XVII

Réaction de $\text{C}^{20}\text{HAm}^2$ sur MgCl^2

N° de l'expérience	Variation de température observée :		Quantité de chaleur :	
	dans l'action $\text{C}^{20}\text{HAm}^2 + \text{MgCl}^2$	dans la dilution de :		uniquement due à la réaction $\text{C}^{20}\text{HAm}^2$ sur MgCl^2
		$\text{C}^{20}\text{HAm}^2$	MgCl^2	
1	- 0,010	- 0,015	0,035	- 281°
2	- 0,000	+ 0,0004	0,0325	- 270°

Réaction de $\text{C}^{20}\text{H Mg}$ sur AmCl

N° de l'expérience	Quantités de chaleur :		
	mesurées dans la dilution de :		uniquement due à la réaction de $\text{C}^{20}\text{H Mg} + 2 \text{AmCl}$
	$\text{C}^{20}\text{H Mg}$	AmCl	
1	- 16,5	- 120,9	- 137,4
2	- 14	- 118	- 132
			+ 500
			+ 574

moléculaire de réaction
 $\text{C}^{20}\text{H Mg} + 2 \text{AmCl}$
en petites calories

que l'équilibre se réalise dans le sens de la combinaison des bases et des acides faibles, des bases et des acides forts.

Le résultat de l'étude calorimétrique de l'équilibre vient infirmer celui donné par la méthode de Malaguti. Celle-ci doit donc être rejetée comme impropre à la détermination des équilibres de double décomposition saline. Le résultat obtenu par la précipitation du mélange des 4 sels en équilibre par l'alcool éthéré montre simplement, et conformément aux résultats donnés par l'étude de la solubilité de chaque sel dans ce véhicule, que l'insolubilité règle seule le phénomène qui se produit. L'oxalate de magnésium étant le sel de solubilité minimum dans l'alcool éthéré le système évolue dans le sens de la précipitation complète de ce sel.

CHAPITRE VI

SOLUBILITÉ DE L'OXALATE DE MAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'AMMONIUM

Etude de l'équilibre en milieu hétérogène

SOMMAIRE. — Préliminaire - Principe de la détermination - Etude de l'appareil - Description : son fonctionnement - son essai - Détermination de la solubilité de C^2O^4Mg .

PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION

La détermination étant impossible par la méthode de Malaguti, insuffisante par la calorimétrie qui ne donne qu'un chiffre pour la température ordinaire, j'ai cherché à étudier complètement l'équilibre d'une façon beaucoup plus directe.

La détermination de l'équilibre en milieu homogène est impossible (1), mais elle peut se faire en milieu hétérogène.

Je suppose que la réaction :



s'effectue dans des conditions de concentration telle que

(1) J'exclus ici la possibilité de le déterminer d'après la connaissance des coefficients de dissociation de chacun des sels à l'équilibre qui entraîne des calculs trop compliqués.

MgC₂O₄ précipite. J'admettrai que l'oxalate de magnésium qui se dépose a toujours la même composition (C₂O₄Mg. 2H₂O). Au moment de l'équilibre la loi d'action de masse appliquée donne la relation :

$$K_{\text{Mg}} = \frac{C_{\text{C}^{\text{i}}_2\text{O}^{\text{i}}_4\text{Mg}} \cdot C_{\text{AmCl}}^{\text{2i}_2}}{C_{\text{C}^{\text{i}}_2\text{O}^{\text{i}}_4\text{Am}^2} \cdot C_{\text{MgCl}^2}^{\text{i}_2}}$$

Si j'opère par exemple à 100°, si C₂O₄Mg . 2H₂O est corps de fond, sa concentration est constante, j'ai donc :

$$K'_{\text{Mg}} = \frac{C_{\text{AmCl}}^{\text{2i}_2}}{C_{\text{C}^{\text{i}}_2\text{O}^{\text{i}}_4\text{Am}^2} \cdot C_{\text{MgCl}^2}^{\text{i}_2}}$$

$$K'_{\text{Mg}} = K_{\text{Mg}} \cdot C_{\text{C}^{\text{i}}_2\text{O}^{\text{i}}_4\text{Mg}}$$

Si je pars d'un poids connu des corps mis en jeu et si je dose le magnésium dans la solution en équilibre, je peux évidemment calculer la concentration du chlorure de magnésium puisque celle de MgC₂O₄ y est connue. J'en déduis aussitôt les concentrations respectives de l'oxalate et du chlorure d'ammonium.

L'équilibre est donc entièrement déterminé.

La loi des phases me conduit à la même conclusion.

En effet, mon système comprend quatre composants indépendants.

Il comprend deux phases, il est donc quadrivariant.

Si je fixe la température et la pression, deux autres données sont encore nécessaires pour que la composition d'équilibre des deux phases soit déterminée.

J'obtiens expérimentalement la quantité ω d'oxalate de magnésium précipitée et la solubilité de ce sel.

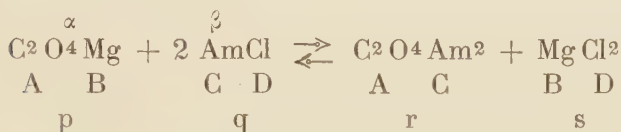
La connaissance des concentrations initiales des deux corps mis en réaction me permettra de calculer toutes les concentrations d'équilibre.

Ainsi, en présence d'oxalate de magnésium solide, l'équilibre peut très bien être déterminé.

DÉTERMINATION PRATIQUE DE L'ÉQUILIBRE.

Je l'ai étudié à la température d'ébullition de l'eau et à la pression ordinaire qui représentent les conditions habituelles du dosage du calcium en présence du magnésium.

Je pose ce qui suit :



α et β représentent le nombre de molécules gr. de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ et AmCl mises en jeu, ω sera le nombre de molécules de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ précipitées.

A, B, C, D, les 4 ions gr. existant tant dans la solution que dans le précipité ; p, q, r, s, les concentrations des sels en molécules gr., à l'équilibre, par litre.

La loi d'action de masse s'applique à la solution qui surnage le précipité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Soit alors P. la concentration (nombre de mol. gr. par litre) correspondant à la solution saturée de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 100° ; j'ai :

$$K_{\text{Mg}} = \frac{C_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}}^{i_1} \cdot C_{\text{AmCl}}^{2i_2}}{C_{\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2}^{i'_1} \cdot C_{\text{MgCl}^2}^{i'_2}} = \frac{P^{i_2} q^{2i_2}}{r^{i'_1} s^{i'_2}} \quad (1)$$

Les solutions obtenues étant toujours diluées en oxalate d'ammonium et chlorure de magnésium, ces corps s'y trouvant d'autre part en quantité équivalentes $r = s$, l'équation (1) devient :

$$\frac{P^{i_1} q^{2i_2}}{s^{2i'_1}} = K_{\text{Mg}} \quad (2) \quad \text{si } i'_1 = i'_2$$

Si on considère les ions C et D, si on remarque qu'ils restent dans la solution :

la relation

$$\beta = (q+2r) V = (q+2s)V \dots (3)$$

s'ensuit ainsi que

$$\alpha = (p+r) V + \omega \dots (4)$$

si on compte les ions A tant dans le précipité que dans la solution, P représente bien le nombre de molécules dissoutes dans un litre de solution.

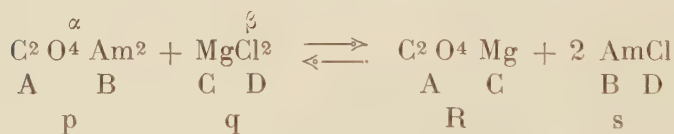
De (1) (3) (4) je tire :

$$s = \frac{\alpha - \omega}{V} - P \quad q = \frac{\beta - 2\alpha + 2\omega}{V} + 2P$$

$$K_{Mg} = \frac{P i_1 \cdot \left(\frac{\beta - 2(\alpha - \omega)}{V} + 2P \right)^{2i_2}}{\left(\frac{\alpha - \omega}{V} - P \right)^{2i_1}}$$

ce qui permet, étant donné P, β , α , ω , V, i_1 , i_2 , i' de calculer K_{Mg} .

En partant du couple opposé $C_2O_4Am^2$ et $MgCl^2$ j'obtiens :



α et β sont les nombres respectifs de mol gr. de $C_2O_4Am^2H_2O$. et de $MgCl^2$ mis en réaction dans le volume total V du liquide à l'équilibre, au moment de la détermination ; ω le nombre de molécules de MgC_2O_4 précipité dans ce volume au même instant, p, q, r, s le nombre de mol. gr. par litre des quatre sels à l'équilibre. Dans le cas où il y a un sel solide, R. représente sa solubilité exprimée en mol gr. par litre. A, B, C, D sont les ions donnés par les sels.

Entre toutes ces quantités, j'ai les relations suivantes, en supposant qu'il y a dépôt d'oxalate de magnésium.

Le nombre de mol gr. α dans le volume V est :

$$(1) \dots \alpha = (p + R)V + \omega \quad 2\alpha = (2p + s)V \dots (2)$$

$$(3) \dots \beta = (q + R)V + \omega \quad 2\beta = (2q + s)V \dots (4)$$

j'ai aussi :

$$K_{Mg} = \frac{C_{C^2O^4Mg}^{i_1} \cdot C_{AmCl}^{2i_2}}{C_{C^2O^4Am^2}^{i'_1} C_{MgCl^2}^{i'_2}} = \frac{R^{i_1} s^{i_2}}{p^{i'_1} q^{i'_2}} (5).$$

j'ai en éliminant p, q, s entre les 4 premières équations :

$$p = \frac{(\alpha - \omega)}{V} - R \dots (1') \quad q = \frac{\beta - \omega}{V} - R \dots (2')$$

$$s = \frac{\beta}{V} - q \dots (3') \quad s = \frac{\alpha}{V} - p \dots (4')$$

En transportant les valeurs de p, q, s (la dernière) dans (5), j'obtiens :

$$K_{Mg} = \frac{R^{i_1} \cdot 2 \left(\frac{\omega}{V} + R \right)^{2i_2}}{\left(\frac{\alpha - \omega}{V} - R \right)^{i'_1} \left(\frac{\beta - \omega}{V} - R \right)^{i'_2}}$$

Si R, β , α , ω , V, i_1 , i_2 , i'_1 , i'_2 sont connus, il est facile de calculer K.

ETUDE DE L'APPAREIL A UTILISER

Dimensions. — Pour vérifier dans de larges limites la loi d'action de masse, j'ai fait varier la quantité d'oxalate d'ammonium de 0,4 à 8, celle de magnésium restant constante et égale à 1.

Il fallait d'autre part,, que le dosage de l'acide oxalique dans la solution en équilibre — dosage qui permet le calcul de la composition de cette solution — fut aussi exact que possible. Le maximum de précision est évidemment obtenu lorsque le

dosage s'effectue sur toute la solution, Mais comme je désirais, d'autre part, éviter les erreurs fortuites, j'ai partagé cette solution en deux parties sur chacune desquelles l'analyse quantitative volumétrique par le permanganate était effectuée. Le volume minimum de l'appareil est alors déterminé par les considérations suivantes : la précision du dosage de l'ion C_2O_4 doit être suffisante, dans le cas où la concentration de cet ion dans la solution est minimum. Or, en première approximation, puisque je dois opérer en présence de la phase solide $C_2O_4Mg. 2H_2O$, je peux considérer que ce minimum est précisément représenté par la solution saturée d'oxalate de magnésium à la température de 100° .

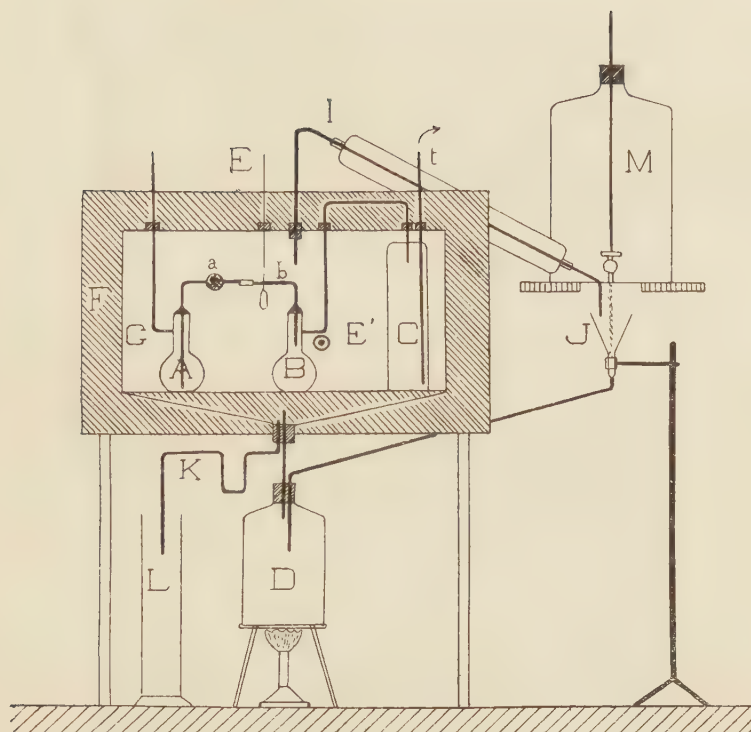
Il faut 7 cm^3 2 de solution $\frac{N}{10}$ de permanganate de potasse pour oxyder 100 cm^3 de cette solution saturée. La précision du dosage du permanganate, que j'ai déterminée, est au maximum de $\frac{1}{80}$.

Il faut, pour obtenir cette précision, lire le volume de permanganate avec une approximation au moins égale à $1/200$.

En admettant la lecture exacte à $0,04$ de cm^3 , la précision de la mesure sera donc égale au moins à $1/180$; 100 cm^3 seront donc nécessaires pour obtenir une approximation suffisante dans le cas d'une dilution maximum. L'appareil doit avoir une capacité minimum de 200 cm^3 . La dimension étant déterminée, j'ai cherché à réaliser la première condition d'un prélèvement isotherme à une température fixe. Je donne ci-dessous le schéma de l'appareil qui a été utilisé ainsi que ses dimensions.

DÉTAILS SUR L'APPAREIL

Deux ballons A et B sont disposés ainsi que l'indique le schéma. Le tube siphon qui relie A à B permet, lorsqu'on a fait passer par une légère pression le liquide de A en B, d'extraire du ballon B tout ce qui est au-dessus de l'extrémité du tube siphonneur. (1) a est une boule soufflée dans laquelle se filtre le dépôt d'oxalate de magnésie qui a pu monter dans le



tube. Le ballon *A* est uni au ballon *B* par un court morceau de caoutchouc. Dans ce morceau de caoutchouc les deux extrémités des tubes de verre se touchent. J'ai pu, ainsi qu'on le verra par les résultats obtenus, réaliser dans *B* le prélèvement d'un volume constant de liquide.

Pour faciliter et hâter l'établissement de l'équilibre, une agitation par l'air était créée dans l'intérieur de l'appareil. A cet effet un récipient *C* d'une capacité d'un litre environ, en contact avec l'air extérieur par l'intermédiaire d'une colonne de lessive de soude, plein d'air chaud privé de CO_2 , à la température de l'étuve, contenait l'air nécessaire à l'agitation. Celle-ci était réglée par une dépression créée à l'extrémité libre du tube de *A*. Tous ces appareils sont contenus dans une

Voir photographie p. 139.

enceinte *G* qui a d'abord été faite en zinc, puis finalement en cuivre rouge. Elle est fermée à sa partie supérieure par un couvercle de même matière entrant de 3 cm. dans l'intérieur. Un joint en amiante permettait de la tenir assez étanche à la vapeur d'eau. Des cheminées disposées, comme l'indique le schéma, laissaient passer les tubes des ballons qui assuraient le fonctionnement régulier de l'appareil.

La tubulure centrale munie d'un gros tube de verre conduisait la vapeur d'eau qui avait circulé dans l'étuve au réfrigérant condenseur. De là l'eau retombait dans l'entonnoir et se rendait dans le récipient de cuivre *D*. Le fond du thermostat permettait l'écoulement de l'eau provenant de la condensation de la vapeur. Un siphon purgeur *K* envoyait cette eau dans une éprouvette *L*. Le fond des ballons reposait par l'intermédiaire de rondelles de liège sur une plaque de zinc (puis de cuivre) qui, de chaque côté — dans sa partie longue — était fortement échancrée pour laisser librement circuler la vapeur d'eau.

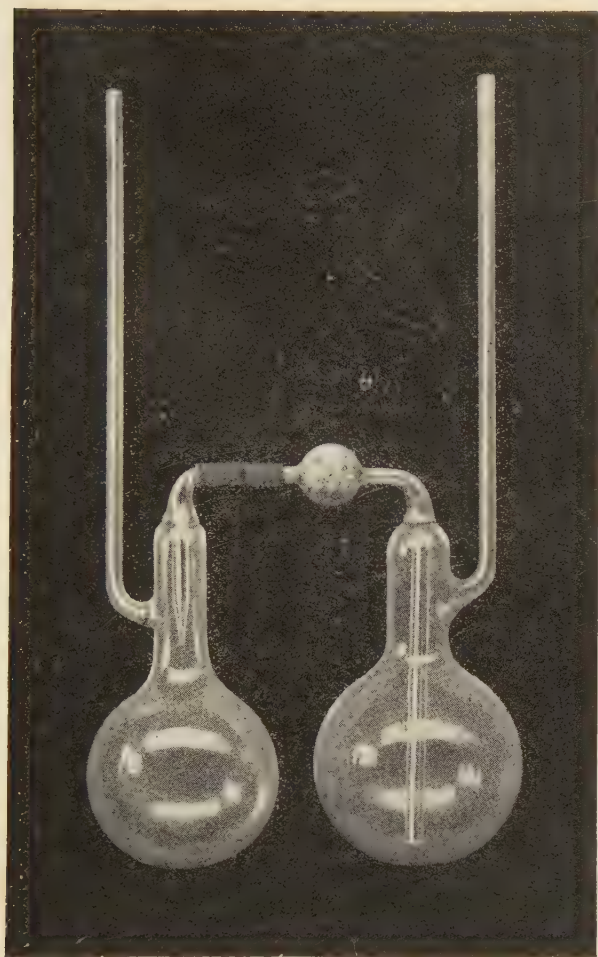
La vapeur envoyée par *D* était en partie recueillie. Un flacon de Mariotte *M*, réglé convenablement, compensait les pertes qui s'effectuaient par le joint du couvercle.

Enfin la température dans l'étuve *G* était indiquée par deux thermomètres au 1/50 de degré dont les échelles avaient été comparées. Les thermomètres pouvaient occuper facilement des positions très différentes dans l'étuve et venir particulièrement au voisinage des deux ballons.

Un bon isolant thermique est la sciure de bois qui remplissait tout l'espace compris entre le thermostat *G* et la caisse de bois *F*. L'épaisseur du calorifuge était régulièrement de 6 centimètres et la caisse de bois était en planches de 1 cm 5 d'épaisseur. Un trou percé en *E* dans la caisse de bois et dans le thermostat permettait de manœuvrer de l'extérieur un des thermomètres.

FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL.

Un volume *V* total de liquide existe dans les 2 appareils *A* et *B* au moment de l'équilibre. Le récipient *B* est conçu de telle sorte que son siphon permet le prélèvement d'un volume



V , toujours égal du liquide préalablement placé dans A . Ce prélèvement est exécuté lorsque l'équilibre est réalisé dans la solution, il s'effectue à l'intérieur du thermostat, à la température même de l'équilibre.

Voici comment le volume V_B prélevé dans B a été déterminé. L'appareil fonctionnant avec de l'eau distillée, le récipient B fut rempli de cette eau à la température du thermostat. Le poids total P fut pris :

$$P = \pi + P_B$$

π , poids de l'eau contenue dans le volume V_B , P_B poids du ballon B . P_B étant connu j'ai donc :

$$P - P_B = \pi$$

la densité D_T de l'eau étant connue, il en résulte

$$V_B^T = \frac{\pi}{D_T}$$

DÉTERMINATION DU VOLUME TOTAL DE LA SOLUTION EN ÉQUILIBRE A LA TEMPÉRATURE DE L'EXPÉRIENCE. — Il suffit évidemment pour cela de connaître le poids total de solution et sa densité.

Pour obtenir le poids, il suffira de peser les récipients A et B avec leur contenu ce qui donnera :

$$P' = \pi' + P_B + P_A + \omega$$

P' poids total, π' poids de solution, P_A et P_B poids des récipients, ω poids du précipité, d'où on tirera

$$\omega + \pi' = P' - (P_A + P_B)$$

Si ω est petit devant π' , je pourrai confondre ce dernier avec $\pi' + \omega$.

Pour déterminer la densité, il suffira de peser B avec le volume V_B qu'il renferme.

$$D'_T = \frac{\pi''}{V_B}$$

π'' étant le poids du volume de V_B^T de la solution

Le volume de V la solution équilibrée sera donné par $\frac{\pi' + \omega}{D'_T}$

DÉTERMINATION DE ω . — Le poids ω du précipité se déduira de l'analyse de la solution de volume V . La détermination de C_2O_4 en solution permettra — étant donné les poids initiaux de corps mis en jeu et la solubilité de $C_2O_4Mg.2H_2O$ — de calculer ω .

NOTA. — J'ai pu observer durant le fonctionnement de mon appareil les faits suivants : Le récipient de zinc a été attaqué

avec une vigueur à laquelle je ne m'attendais guère par la vapeur d'eau. Le zinc est arrivé à être entièrement rongé sur une épaisseur de $1 \frac{m}{m}$ après une dizaine d'opérations. Une oxydation profonde du métal donnait de l'oxyde blanc et cette oxydation s'est surtout effectuée sur le couvercle, sous l'influence combinée de l'eau et de l'oxygène de l'air.

Les ballons A et B construits en verre de Thuringe n'ont pas du tout résisté à la température du thermostat, maintenue pendant quelques heures. Des fendillements se produisirent dans l'intérieur des parois aux points de moindre résistance. Deux autres ballons, de même verre ont subi immédiatement le même sort. Au contraire, deux appareils construits en verre d'Iéna m'ont permis d'effectuer toutes ces mesures et sont toujours en excellent état malgré une durée totale de marche de 891 heures.

Essai de l'appareil

Essai du thermostat. — L'appareil set mis en fonctionnement avec les deux ballons pleins d'eau distillée. Deux thermomètres au $1/50$ de degré sont disposés dans l'étuve. Je suis la montée de la température sur les deux thermomètres. Près des deux ballons, elle croît lentement mais elle est loin d'être homogène dans tout l'appareil. Après 4 h. $1/2$ de chauffage une égalisation s'est produite et les deux thermomètres indiquent une température fixe. Je constate alors que le thermomètre vertical, en le manœuvrant du haut en bas de l'étuve, indique une variation de $0^{\circ}05$ ($99^{\circ}28$ à $99^{\circ}23$) à $747 \frac{m}{m} 6$ — le thermomètre horizontal ne m'a montré aucune variation sensible ($99^{\circ}34$) sur toute la largeur de l'étuve à la même pression ($747 \frac{m}{m} 6$).

D'autre part les deux thermomètres, plongés dans la vapeur d'eau bouillante m'ont montré pour :

le thermomètre vertical la température de $99^{\circ}28$;

le thermomètre horizontal la température de $99^{\circ}35$.

A la pression de $747 \frac{m}{m} 6$, la température d'ébullition de l'eau est de $99^{\circ}54$ d'après Regnault.

Je constate donc qu'à $0^{\circ}05$ près la température de mon thermostat est constante.

DÉTERMINATION DU VOLUME V_B A LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION. — Le ballon A étant rempli d'eau jusqu'à la naissance du col et le tout disposé ainsi que l'indique le schéma, la vapeur était admise dans l'étuve jusqu'à établissement de l'équilibre de température (5 h.). Les températures observées alors aux deux thermomètres étaient 99°38 et 99°22 à 746 $\frac{m}{m}$ 7. A ce moment, je faisais passer l'eau de A dans B et laissais fonctionner ensuite le siphon, J'arrêtais le chauffage, ouvrais le thermostat, fermais rapidement les ouvertures du ballon B (1) et je pesais.

Voici les résultats trouvés :

Poids total : eau + ballon B	= 279 gr. 9
Poids du ballon B	= 58 gr. 1
Poids de l'eau	<u>221 gr. 9</u>

La température d'ébullition de l'eau sous 747 $\frac{m}{m}$ 7 est de 99°51 (Regnault) ; sa densité correspondante $D_{99.51} = 0,95873$ (Recueil de constantes de la Société Française de Physique, d'où :

$$\text{Volume } V_B = \frac{221,9}{0,95873} = 231 \text{ cm}^3, 45$$

Une deuxième opération faite dans les conditions suivantes :

Pression 744 $\frac{m}{m}$ 2, température d'ébullition de l'eau 99°414, $D_{99.414} = 0,95867$

Poids d'eau trouvé : 221 gr. 95

d'où :

$$\text{Volume } V_B = \frac{221,95}{0,95867} = 231,52 \text{ cm}^3$$

A moins de 1/2000 près, je peux donc prélever un volume toujours semblable à lui-même.

(1) Dans les expériences d'équilibre, je fermais les ouvertures des deux ballons.

J'ai déterminé la solubilité de l'oxalate de magnésium, au moyen de cet appareil, Je l'ai fait fonctionner dans ce but pendant 472 h. 30. Après cette longue marche, j'ai voulu me rendre compte de ce qu'était devenu le volume V_B .

L'essai m'a donné les résultats ci-après :

Température d'ébullition de l'eau 99°49. Poids d'eau dans B : 221 gr. 97, d'où volume $V_B \frac{221.97}{0.95875} = 231 \text{ cm}^3 52$ ce qui montre la constance du volume de l'appareil.

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DE C^2O^4Mg .

0 gr. 20 du sel solide $C^2O^4Mg, 2H^2O$, très pur était placé dans le ballon A, L'appareil étant disposé ainsi que l'indique le schéma p. 122, je commençais le chauffage. L'équilibre de température était atteint au bout de 4 h. 1/2 à 5 heures et était continué pendant 13 ou 14 h. Le liquide était agité régulièrement toutes les heures. A la fin de l'opération, je faisais passer le liquide de A en B et laissais fonctionner le siphon. L'appareil était ouvert après arrêt du chauffage, le ballon B bouché, pesé, puis la solution analysée ainsi que je l'ai déjà rapporté. Les résultats sont donnés p. 99.

CHAPITRE VII

SOLUBILITÉ DE L'OXALATE DE MAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'AMMONIUM

Etude de l'équilibre en milieu hétérogène (*suite*)

SOMMAIRE. — Expériences préliminaires : choix du couple à employer - Résultats obtenus - Correction nécessaire due à l'intervention de l'action dissolvante de $C^2O^4Am^2$ sur C^2O^4Mg - Valeurs obtenues pour K_{mg} : conclusion.

La détermination de l'équilibre pouvait s'effectuer à partir du couple $C^2O^4Am^2$ et $MgCl^2$ ou de son antagoniste : C^2O^4Mg , $AmCl$

OPÉRATION. — Les substances formant le couple étaient introduites dans le ballon A. Une quantité bien déterminée était soit pesée ($C^2O^4Am^2$, H^2O , C^2O^4Mg , $2H^2O$ et $AmCl$) soit mesurée ($MgCl^2$ en solution, ou $AmCl$ en solution).

Une quantité d'eau distillée supérieure au volume V_B était introduite dans A — dont le volume était d'environ 300 cm^3 — L'appareil était connecté et mis en état de fonctionner. La vapeur était alors admise dans l'étuve et le chauffage continué régulièrement jusqu'à la fin de l'opération. J'ai pu raccourcir sérieusement le temps nécessaire pour que le liquide du ballon A. prenne la température d'équilibre, puisque je l'ai réduit à 2 heures à la 17^e opération et à 1 heure à partir de la 25^e.

Une agitation énergique était créée, ainsi que je l'ai dit, par un courant d'air privé d'acide carbonique. L'agitation

était faite avec soin dans les 6 dernières heures du fonctionnement. A l'arrêt, la température d'ébullition était prise sur les thermomètres, je notais la pression. Le liquide était passé de *A* en *B*, puis siphonné de *B* en *A*, le chauffage arrêté, l'appareil ouvert, les ouvertures de *A* et *B* bouchées soigneusement et les deux ballons pesés. Le liquide de *B* était divisé en 2 parties pesées à 1/500 près et le dosage de $C^{20}O^4$ effectué sur chaque portion.

Les résultats obtenus permettaient, au moyen des équations données p. 134 et 135 dans lesquelles P , R , α , β , ω $\dot{V}$ étaient connus, de calculer K_{Mg}

Les valeurs trouvées sont très différentes selon qu'on part de l'un ou de l'autre couple (1). Si je mets en jeu l'oxalate de magnésium et le chlorure d'ammonium, je parviens à des valeurs très élevées pour K , ce qui indiquerait que lorsque l'équilibre est établi la solution contient presque exclusivement les deux sels mis en présence. La réaction serait pratiquement totale dans le sens de la formation du couple $C^{20}O^4Mg$, 2 $AmCl$. En partant du couple conjugué j'observe un phénomène tout différent et la dernière expérience faite (N° 4) montre au contraire que la réaction des deux sels (oxalate d'ammonium et chlorure de magnésium) conduit pour l'équilibre à une prédominance très faible du couple $C^{24}OMg$, $AmCl$ sur le couple $C^{20}O^4Am^2$, $MgCl^2$.

Il est assez facile de choisir entre les résultats obtenus : la détermination thermochimique de la valeur de K_{Mg} m'a conduit à une valeur voisine de 0,08. La réaction des sels entre eux ne donnant lieu qu'à une faible réaction thermique — ici 537 petites calories par molécule gramme — la constante d'équilibre de la réaction ne peut pas être très différente à zéro et cent degrés : les valeurs trouvées à partir du couple $C^{20}O^4Mg$ $AmCl$ ne sont pas acceptables. Elles sont une preuve nouvelle de l'inertie de l'oxalate de magnésie. La comparaison des nombres obtenus dans les expériences 2, 3 et 4, effectuées dans les

(1) Comparer dans le tableau A les valeurs de K_{Mg} pour les quatre dernières expériences.

dans les mêmes conditions, démontre l'avantage qu'il y a à partir du couple oxalate d'ammonium-chlorure de magnésium pour arriver à une valeur plus sûre de K_{Mg} . Sa détermination à partir du couple C_2O_4Mg et $AmCl$. nécessiterait un temps tel, que le phénomène d'hydrolyse, constaté pour C_2O_4Mg serait à craindre : une valeur inexacte de K_{Mg} .

D'autre part, il est bien démontré que les limites de l'équilibre peuvent être indifféremment atteintes en partant soit d'un couple soit de son antagoniste.

J'ai donc effectué toutes les expériences qui suivirent à partir du couple $C_2O_4Am^2$ et $MgCl^2$. J'ai conservé la même valeur initiale à la concentration du chlorure de magnésium tandis que je faisais varier d'une manière continue celle de l'oxalate d'ammonium. Les valeurs extrêmes de celle-ci ont été limitées par le fait que la phase solide $C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$ devait constamment être présente dans la solution en équilibre.

Les conditions d'expériences et les valeurs calculées sont données dans le tableau de la page 151. Ces valeurs varient de 0,03 à 2.000 : elles sont donc loin d'être constantes.

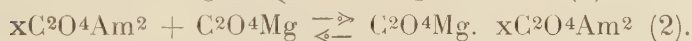
Intervention de l'oxalate double dans la réaction de l'oxalate d'ammonium sur le chlorure de magnésium

J'ai montré, p. 100 que la solution d'oxalate d'ammonium dissolvait l'oxalate de magnésium, à cause de la formation d'un sel double.

J'ai indiqué ci-dessus que les expériences faites pour déterminer la valeur du rapport K_{Mg} . s'effectuaient à partir d'une quantité fixe de chlorure de magnésium, en faisant croître celle de l'oxalate d'ammonium jusqu'à la dissolution totale de l'oxalate de magnésium précipité. Il est hors de doute, par conséquent, que l'équilibre de cette dernière réaction, intervienne également pour régler l'équilibre qui s'établit.

J'ai donc dû en tenir compte.

Les deux réactions :



s'effectuent simultanément, avec l'oxalate de magnésium comme corps de fonds la loi d'action de masse donne :

$$\frac{(C^2O_4Mg)^{i_1} \cdot (AmCl)^{2i_2}}{(C^2O_4Am^2)^{i_1} (MgCl_2)^{i_2}} = K_{mg} \quad (1').$$

$$(C^2O_4Mg)^{i_1} = k \cdot \frac{C_D^{2x+1}}{(C^2O_4Am^2)^{xi_1}} \quad (2')$$

L'élimination de $(C^2O_4Mg)^{i_1}$ entre ces deux équations exprime qu'elles ne sont pas indépendantes, j'obtiens ainsi :

$$K_{mg} = k \cdot \frac{C_D^{2x+1} \cdot (AmCl)^{2i_2}}{(C^2O_4Am^2)^{i_1(1+x)} \cdot (MgCl_2)^{i_2}}$$

dans laquelle les concentrations C_D (oxalate double) et $C^2O_4Am^2$ de l'oxalate libre ne sont pas connues.

Je déduisais de mes expériences la concentration totale de l'oxalate d'ammonium C , c'est-à-dire celle de l'oxalate d'ammonium reste libre dans la solution C et celle de l'oxalate d'ammonium à l'état d'oxalate double C_D . Cette concentration totale C s'obtient par simple soustraction de l'oxalate total retrouvé par dosage, de l'oxalate de magnésium saturant la solution à l'état de sel simple.

L'équation 2' donne la relation quantitative existant entre les formes libres et combinée de l'oxalate d'ammonium, j'ai :

$$C = C_L + 2 C_D.$$

en supposant que $x = 1$ dans l'oxalate double formé (c'est-à-dire le complexe entièrement dissocié) la relation 2' devient :

$$C_D^3 = \frac{C_L^{i_1}}{8,15}$$

d'où :

$$C_D = \frac{C_L^{i_1/3}}{9,34}$$

et par conséquent :

$$C = C_L + \frac{i_1^3}{4,7} C_L^3$$

Cette équation se résout graphiquement en cherchant l'abscisse du point d'intersection de la droite $y = C - C_L$ et de la

courbe $y = \frac{i_1^3}{4,7} C_L^3$

Les valeurs de C_D et de C_L permettent de calculer K_{mg} , les autres termes étant connus.

Si je suppose le complexe non dissocié ($x = 0,5$ d'après l'expérience et le calcul) j'ai la relation : $C = C_L + 1,5 C_D$.

La relation 2' donne alors :

$$C_L^{\frac{i_1}{2}} = 8,35 C_D$$

ce qui donne pour C la valeur

$$C = C_L + \frac{i_1^3}{5,57} C_L^3$$

qu'on résout comme l'équation analogue trouvée précédemment.

Les expériences sur la détermination de l'équilibre en milieu hétérogène m'ont donné les valeurs des concentrations des sels lorsque l'équilibre est établi (Voir tableau A). J'ai donc utilisé ces nombres expérimentaux pour effectuer les calculs ci-dessus dans les deux hypothèses : dissociation nulle ou totale du complexe. Les calculs, très longs, ne m'ont pas conduit à une valeur constante pour K_{mg} . Comme les valeurs trouvées varient considérablement avec la valeur de i prise pour l'oxalate complexe, j'en conclus que celle-ci devrait-être recherchée expérimentalement si on voulait déterminer K_{mg} . Cette détermination est inutile pour la poursuite de mes essais.

Tableau A

Poids de substance mise en jeu en mol. gram. dans le volume V		Conditions d'équilibre		Temps de chauffe à la température d'équilibre en heures	C^{20+} (ion gramme) disparait à l'état de $\text{C}^{20+} \text{Mg} 2\text{H}^2\text{O}$ solide à l'équilibre	Valeur des en molécule-
α	β	V volume de solution	Tempé- rature		ω	Chlorure d'ammonium $2(\frac{\omega}{V} + R)$
0,00081	0,00189	0,2469	99,20	5 ^h	0,00000	
0,00143	0,00377	0,2533	99,10	17 ^h 30	0,000185	0,00874
0,00143	0,00189	0,2541	99,72	5 ^h	0,0000068	0,00732
0,00215		0,2532	99,28	5 ^h	0,000365	0,01016
0,00241		0,2564	99,88	7 ^h	0,000450	0,01078
0,00253		0,2569	99,82	6 ^h	0,000452	0,01080
0,00265		0,2502	99,54	5 ^h 45	0,000416	0,01060
0,00319		0,2487	99,46	19 ^h 15	0,000626	0,01232
0,00322		0,2528	99,20	14 ^h	0,000540	0,01154
0,00315		0,2549	99,66	5 ^h 20	0,000373	0,00728
0,00327		0,2562	99,50	9 ^h	0,000430	0,01064
0,00317		0,2474	98,95	5 ^h	0,000408	0,01058
0,003186		0,2525	99,23	5 ^h	0,000351	0,01006
0,003215		0,2614	99,17	4 ^h 15	0,000277	0,00940
0,00443		0,2457	99,63	14 ^h	0,000635	0,01246
0,00495		0,2598	99,07	19 ^h	0,000515	0,01130
0,00571		0,2563	99,42	14 ^h	0,000573	0,01010
0,00629		0,2531	99,04	7 ^h	0,000392	0,01038
0,00633		0,2561	99,02	15 ^h 30	0,000278	0,00948
0,00609		0,2446	99,72	7 ^h	0,000198	0,00890
0,00679		0,2405	99,62	7 ^h 10	0,000203	0,00898
0,00720		0,2528	99,66	19 ^h 30	0,000215	0,00770
0,00785		0,2538	99,25	16 ^h	0,000035	0,00756
0,00847		0,2470	99,54	13 ^h	0,000434	0,01080
0,00824		0,2477	99,16	3 ^h 30	0,000109	0,00868
0,00844		0,2424	99,36	7 ^h	0,000161	0,00820
0,00858		0,2292	99,59	19 ^h	0,000323	0,01010
0,01514		0,2475	99,58	6 ^h	0,00000	"
0,00327	0,00529	0,2458	99,76	19 ^h 15	0,000219	0,03220
0,00155	0,0188	0,2535	99,53	14 ^h	0,00024	0,0235
0,00210	0,00189	0,2638	99,72	12 ^h 30	0,00042	0,0110
0,00443	0,00189	0,2457	99,63	14 ^h	0,000635	0,01246

Les expériences ci-dessus sont numérotées dans l'ordre suivant :

32, 6, 31, 30, 24, 25, 27, 15, 16, 28, 19, 29, 18, 17, 4, 11, 13, 21, 20, 23, 22, 7
9, 8, 10, 11, 12, 26, 1, 3, 2, 4.

Tableau A (suite)

concentrations des divers sels gramme par litre à l'équilibre		Valeur des coefficients i				Valeurs brutes du rapport $C_{Ca^{2+}Mg}^{i_1} \cdot C_{AmCl}^{i_2}$
Oxalate d'ammonium $\frac{\alpha - w}{V} - R$	Chlorure de magnésium $\frac{\beta - w}{V} - R$	$Ca^{2+}Mg$	$AmCl$	$Ca^{2+}Am^{2+}$	$MgCl^{2+}$	$\frac{C_{Ca^{2+}Mg}^{i_1}}{C_{Ca^{2+}Am^{2+}}^{i_2}} \cdot \frac{C_{MgCl^{2+}}^{i_2}}{C_{MgCl^{2+}}^{i_2}}$
"	"	"	"	"	"	"
0,00129	0,00105	1,17	1,895	2,81	2,10	$4,4 \times 10^1$
0,00189	0,00366		1,91	2,74	2,64	$7,6 \times 10^2$
0,00343	0,00244		1,87	2,55	2,74	$1,4 \times 10^3$
0,00400	0,00200		1,86	2,49	2,78	$2,05 \times 10^3$
0,00445	0,00200		1,86	2,44	2,78	$1,19 \times 10^3$
0,00530	0,00229		1,87	2,34	2,75	$2,2 \times 10^2$
0,00669	0,00148		1,84	2,20	2,82	$7,6 \times 10^{-2}$
0,00695	0,00174		1,85	2,18	2,80	$2,5 \times 10^2$
0,00706	0,00225		1,91	2,16	2,75	$8,1 \times 10^0$
0,00747	0,00210		1,86	2,13	2,77	6×10^1
0,00752	0,00242		1,86	2,13	2,74	$3,1 \times 10^1$
0,00759	0,00250		1,87	2,12	2,74	2×10^1
0,00760	0,00257		1,88	2,12	2,72	$1,2 \times 10^1$
0,01140	0,00147		1,84	1,96	2,82	$4,7 \times 10^0$
0,01340	0,00169		1,855	1,94	2,80	$2,2 \times 10^1$
0,01640	0,00154		1,85	1,91	2,82	$2,2 \times 10^1$
0,01965	0,00232		1,87	1,90	2,75	$1,6 \times 10^0$
0,02000	0,00269		1,88	1,90	2,72	$6,8 \times 10^{-1}$
0,02040	0,00332		1,89	1,90	2,67	$1,68 \times 10^{-1}$
0,02370	0,00342		1,89	1,90	2,67	$1,2 \times 10^{-1}$
0,02670	0,00299		1,91	1,93	2,70	$8,4 \times 10^{-2}$
0,02710	0,00371		1,91	1,93	2,63	$2,9 \times 10^{-2}$
0,02890	0,00232		1,86	1,93	2,75	$1,1 \times 10^0$
0,03050	0,00254		1,89	1,93	2,74	$2,4 \times 10^{-1}$
0,02910	0,00359		1,90	1,93	2,65	$7,6 \times 10^{-2}$
0,03240	0,00324		1,87	1,93	2,68	$1,7 \times 10^{-1}$
"	"		"	"	"	"
0,000754	0,000754		1,70(?)	2,90	2,94	$2,7 \times 10^{10}$
0,00153	0,00153		1,72	2,85	2,87	$2,7 \times 10^7$
0,00242	0,00163		1,86	2,71	2,86	54×10^4
0,0114	0,00147		1,84	1,98	2,87	$4,7 \times 10^1$

même valeurs pour toutes les expériences

CHAPITRE VIII

PRÉCIPITATION DES SELS DE CALCIUM

EN PRÉSENCE DES SELS DE MAGNÉSIUM

SOMMAIRE. — Position de la question : les 3 zones de précipitation
Précipitation du calcium dans les solutions non saturées d'oxalate
de magnésium ; entraînement dans la 1^{re} zone.

Précipitation du calcium dans les solutions sursaturées d'oxalate
de magnésium :

- a) Entraînement dans la 2^e zone (zone de précipitation de C^2O^4Mg).
- b) Entraînement dans la 3^e zone (zone de stabilité en solution de C^2O^4Mg). Action du chlorure d'ammonium sur l'équilibre général ; Formation d'oxalates triples. Examen rétrospectif des résultats des travaux antérieurs. Méthode générale de séparation du calcium et du magnésium.

J'ai montré que la réaction de l'oxalate de magnésium sur le chlorure de magnésium comportait trois phases différentes. Ces trois phases, correspondent, lorsque les concentrations du magnésium et de l'oxalate d'ammonium augmentent, à l'existence de trois zones bien délimitées, du diagramme des deux concentrations (voir courbe N° 4). Dans la première zone l'oxalate de magnésium est en solution non saturée, dans la seconde et la troisième il se trouve en solution sursaturée ; seulement dans la seconde, il peut précipiter tandis que dans la troisième, l'excès d'oxalate d'ammonium le maintient en solution.

Dès maintenant, il est à prévoir, que la précipitation du calcium dans ces trois zones donnera des résultats tout différents.

Entrainement du magnésium dans la première zone

PRÉCIPITATION DU CALCIUM DANS LES SOLUTIONS D'OXALATE DE MAGNÉSIUM.

Cette zone est caractérisée par la faible valeur du rapport de la concentration de l'oxalate d'ammonium à celle du chlorure de magnésium. Il est évident qu'en pratique, la précipitation du calcium, dans cette zone n'est pas à recommander. On se trouve, en effet, placé dans le cas de concentrations telles que le calcium ne peut pas précipiter complètement; ceci est démontré pratiquement dans les expériences de G. Luff, de Kallauner et Preller.

J'ai cependant entrepris des essais dans cette région, parce qu'elle est la seule dans laquelle l'entraînement du magnésium par l'oxalate de calcium puisse être démontrée sans ambiguïté : on ne craint pas en effet la précipitation de l'oxalate de magnésium.

Les opérations ont été exécutées de la manière suivante :

Les chlorures de calcium et de magnésium étaient placés dans un ballon spécial à long col gradué, la solution était additionnée d'eau distillée puis portée à l'ébullition. J'ajoutais alors une solution d'oxalate d'ammonium et je complétais le volume à 200 cm³ par de l'eau distillée bouillante. Ce résultat obtenu, l'ébullition était maintenue très douce pendant deux minutes. Je laissais reposer ensuite pendant 24 heures à la température du laboratoire (16 à 20 degrés). Après filtration je lavais à l'eau distillée bouillante (60 cm³) jusqu'à élimination des chlorures. Le précipité était ensuite calciné au four électrique jusqu'à poids constant entre 1070° et 1100 degrés. L'évaporation des eaux de lavage des opérations 1 et 2 et la calcination du résidu m'a fourni 0 gr.0012 et 0 gr. 0009 d'oxydes.

J'ai obtenu les résultats suivants :

TABLEAU N° 18.

	Expériences I-II-III	Expériences témoin VI et V
CaO introduite	0 gr. 2000 (10 ^{cc} CaCl ²)	0 gr. 2000 (10 ^{cc} CaCl ²)
MgO introduite	0 gr. 0203 (5 ^{cc} MgCl ²)	0 gr. 0000
C ² O ⁴ Am ² H ² O	1 gr. 42	1 gr. 42
Eau distillée	q. s. pour faire 200 cc	q. s. pour faire 200 ^{cc}

Observations. — Les solutions de CaCl_2 et MgCl_2 furent prélevés entre 14,9 et 15,2 degrés.

Le volume total était de 200 cmc. Pour obtenir des résultats comparables deux opérations témoins étaient *faites simultanément*. Les cinq opérations étaient conduites ensemble pour les réaliser dans des conditions semblables. J'ai pesé les poids de $\text{CaO} + \text{MgO}$ équivalant à

Opération	I — 0.2818.
—	II — 0.2822.
—	III — 0.2818.
—	IV — 0.2807.
—	V — 0.2802.

L'entraînement du magnésium est donc certain, bien que faible et par rapport à la chaux mise en œuvre, égal à 5 parties de MgO pour 1.000 parties de CaO . Cet entraînement ne peut pas être considérable en valeur absolue, puisque la quantité d'oxalate de magnésium existant dans une solution non saturée de ce sel n'est que 0 gr. 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par litre à 100°. Comparée à la quantité de magnésie dissoute, la proportion de magnésie entraînée est de 7,4 %, elle atteint donc presque le 1/10 de la quantité dissoute.

Influence sur l'entraînement, du temps de contact entre le précipité d'oxalate de calcium et la solution magnésienne. — Dans les expériences précédentes le précipité est resté 24 heures en contact avec la solution magnésienne. j'ai repris exactement les mêmes essais, mais en filtrant la solution quinze minutes après la précipitation, J'obtins comme poids d'oxydes calcinés:

Expériences	I — 0.2820
—	II — 0.2820
—	III — (témoin) 0.2805
—	IV — (témoin) 0.2800

Les solutions MgCl_2 , CaCl_2 avaient été prélevées à 15,2 degrés.

L'entraînement du magnésium est aux erreurs d'expérience près, le même que celui obtenu précédemment.

Conclusions

Le temps de contact du précipité et de la solution n'a donc aucune influence sur l'entraînement.

Cette conclusion à son importance car elle prouve que lorsque la solution n'est pas sursaturée en oxalate de magnésium, l'entraînement n'est pas dépendant du temps de contact entre le précipité d'oxalate de calcium et la solution magnésienne ; au contraire si la solution est sursaturée et que l'oxalate de magnésium puisse se déposer (2^e phase) le dépôt d'oxalate de magnésium vient augmenter au fur et à mesure que le temps s'écoule la proportion d'oxalate de calcium recueilli.

Enfin ces expériences permettent aussi de conclure, que le phénomène d'occlusion du magnésium s'effectue durant le temps de la précipitation.

Entrainement du Magnésium dans les 2^e et 3^e Zones

PRÉCIPITATION DU CALCIUM DANS LES SOLUTIONS SURSATURÉES D'OXALATE DE MAGNÉSIUM.

J'ai délimité ces deux zones dans le graphique représenté par la courbe 4.

J'ai effectué des essais de précipitation du calcium dans ces différentes régions.

ESSAIS DE LA 2^e ZONE. — Les proportions de chlorure de magnésium et d'oxalate d'ammonium initiales sont figurées sur la courbe 4 par les points du diagramme numérotés 1 à 8. Ces points sont situés à gauche de la courbe d'équilibre, dans la région de précipitation de l'oxalate de magnésium. Les opérations étaient conduites exactement comme celles qui m'ont permis de construire la courbe d'équilibre. Dans les mêmes appareils à col gradués je plaçais le mélange d'oxalate d'ammonium (augmenté de la quantité théorique nécessaire pour précipiter le calcium que j'allais introduire) et de chlorure de magnésium. Le mélange

était porté à l'ébullition après addition d'une quantité convenable d'eau, puis CaCl_2 était ajouté. Enfin le volume de liquide était complété par de l'eau distillée bouillante pour atteindre environ 100 cm^3 .

Le chauffage nécessaire pour maintenir au bain de sable une douce ébullition était poursuivi pendant quatre heures.

En même temps que ces expériences, était effectuée une opération comparative de dosage du calcium seul. Cette détermination était faite avec la quantité maximum d'oxalate d'ammonium utilisée dans la série d'expérience correspondante.

Le tableau n° 17 donne les conditions d'expériences et les résultats obtenus.

Après quatre heures d'ébullition le précipité était immédiatement séparé de la solution sur filtre sans cendre, lavé avec une solution à 7 gr. par litre d'oxalate d'ammonium, jusqu'à disparition de la réaction des chlorures, puis calciné dans une capsule de platine au four électrique vers 1100° . Le résidu $\text{CaO} + \text{MgO}$ était pesé. Pour l'oxalate de calcium précipité seul, les opérations étaient les mêmes.

ESSAIS DANS LA 3^e ZONE. — Les proportions initiales de chlorure de magnésium et d'oxalate d'ammonium sont figurées sur la courbe 4 par les points du diagramme numérotés 1' à 8'. Ces points sont situés sur la droite de la courbe d'équilibre, dans la région de stabilité en solution de l'oxalate de magnésium.

Les opérations ont été conduites comme celles de la série précédente. Le tableau n° 17 donne les conditions d'expériences et les résultats obtenus.

Examen des résultats.

1^o *Essais de précipitation de l'oxalate de calcium dans la 2^e zone (précipitation de l'oxalate de magnésium).* — Le tableau n° 17 me donne la quantité de magnésie précipitée en même temps que la chaux, dans chaque opération. La courbe d'équilibre d'un autre côté me permet de connaître, étant donnée la composition initiale d'une solution en chlorure de magnésium et en oxa-

TABLEAU XVII

Précipitation du calcium dans les solutions sursaturées d'oxalate de magnésium

	Zone de précipitation de MgC_2O_4								Zone de stabilité en solution de MgC_2O_4							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
MgO introduite $C_2O_4^{2-}Am^{2+}$ { en milli mol. gr. corresp. à CaO	0.73	1.46	2.19	2.92	3.65	4.38	5.11	5.84	0.365	0.73	1.46	2.19	2.92	3.65	4.38	5.84
Durée d'ébullition	3.65	7.30	11.60	21.9	29.2	36.5	43.8	51.1	18.25	21.9	29.2	36.5	43.8	51.1	58.4	73
Volume de solution (100 d)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume des eaux de lavage	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$	$6^{h}30$
CaO introduite en gr. (Dosage comparatif titrim)	99.1	100	100.3	97.6	96.6	97.5	100	98.2	98.7	99.7	90.5	102.7	101	101.1	101.8	103.2
MgO + CaO pesées (gr.)	50.5	62.5	38	41	53	47.5	55	46	46	50	50	51	60	53	50	49
MgO entraînée (gr.)	0.2776	0.2776	0.2776	0.2776	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792	0.2792
	0.2863	0.3107	0.3239	0.3336	0.3416	0.3071	0.2820	0.2811	0.2817	0.2819	0.2831	0.2828	0.2819	0.2819	0.2830	0.2837
	0.0087	0.0331	0.0463	0.0560	0.0324	0.0279	0.0028	0.0019	0.0025	0.0027	0.0039	0.0036	0.0027	0.0027	0.0038	0.0035

late d'ammonium, la quantité de magnésie qui doit être précipitée lorsque l'équilibre est atteint (1).

Je peux donc comparer ces deux poids. Voici les résultats de cette comparaison :

Ex. N°	1	2	3	4	5	6	7	8
de } obtenue {	0,0087	0,0331	0,0463	0,0560	0,0324	0,0279	0,028	0,0019
0 } déposée {	0,0088	0,0323	0,0412	0,0465	0,0500	0,0500	0,0500	0,0470
	d'après							
	la courbe							

Il y a un accord remarquable jusqu'à la 4^e expérience. Pour celle-ci et les suivantes, la proportion de magnésie qui doit précipiter est de plus en plus inférieure à celle qui est définie par la courbe.

En somme, pour des opérations dans lesquelles la concentration initiale en magnésium et en oxalate d'ammonium ne dépasserait pas respectivement 0,029 et 0,22 molécules-grammes par litre, la courbe permet avec précision la rectification de l'erreur commise. On peut connaître la proportion de magnésie précipitée. Je suppose naturellement que l'équilibre est réalisé dans la solution où s'effectue le dosage.

Pour des concentrations supérieures les indications tirées de la courbe sont en défaut. L'addition de sel de calcium a provoqué un fait nouveau. Le poids d'oxalate précipité est inférieur à celui qui aurait dû régulièrement se déposer. Il y a donc eu dissolution d'une portion des oxalates de calcium et de magnésium. J'examinerai plus loin cette question.

(1) Cette quantité est exactement donnée par celle que représente le segment de droite, de coefficient angulaire 10, qui sépare le point représentatif considéré, de la courbe d'équilibre. Pratiquement on pourra prendre la valeur du segment d'ordonnée défini de même façon.

2^o Essais de précipitation dans la 3^e zone. — Zone de stabilité en solution du magnésium. — Dans cette zone l'entraînement du magnésium est sensiblement constant. les résultats étant exprimés en chaux et magnésie, je trouve que 1.000 parties de chaux entraînent 8 à 13 parties de magnésie. Le dépôt d'oxalate de magnésium ne s'effectue pas.

L'entraînement est environ le double de celui qui se produit lorsque la précipitation de l'oxalate de calcium s'effectue dans une solution non saturée en oxalate de magnésium. La quantité de magnésium entraînée est indépendante de la concentration de ce métal en solution. Elle ne varie plus, lorsque les concentrations en magnésium et en oxalate d'ammonium augmentent, comme je l'avais observé dans les expériences de la 2^e zone.

Action du chlorure d'ammonium sur l'équilibre général.

L'examen des travaux antérieurs a montré quelle importance était attribuée à l'action de ce sel, mais aussi, combien elle était controversée. J'ai donc repris exactement les deux séries d'essais décrits ci-dessus, mais en opérant en présence d'une forte concentration en chlorure d'ammonium. Les conditions d'expériences et les résultats sont consignés dans le tableau n^o 19.

Examen des résultats.

a) ZONE DE PRÉCIPITATION DU MAGNÉSIUM. — L'action du chlorure d'ammonium est nette ainsi que le montre la comparaison des tableaux 18 et 19. Si je m'en tiens au fait brut, l'entraînement apparent est diminué. En réalité une certaine quantité de magnésium est maintenue en solution par la transformation d'oxalate de magnésium en chlorure. On pourrait donc en déduire que l'action du chlorure d'ammonium est favorable à la séparation. On devra cependant songer dans ce cas, que le chlorure d'ammonium (et le chlorure de magnésium qui a pris naissance) ont une action dissolvante sur l'oxalate de calcium ; ainsi dans l'expérience 1, l'abaque donne comme quantité de chaux dissoute dans 100 cm³ de solution 0 gr. 0011. Cette erreur

TABLEAU XIX

Action du Chlorure d'ammonium
Précipitation du Calcium dans les solutions sursaturées d'oxalate de magnésium

	Zone de précipitation de MgC_2O_4								Zone de stabilité de l'oxalate de magnésium			
Cl employé dans chaque expérience: 187 milli mol. gr.	1	2	3	4	5	6	7	8	1'	3'	4'	5'
gO introduite: milli mol. gram.	0.73	1.46	2.19	2.92	3.65	4.38	5.11	5.84	0.365	1.46	2.19	2.92
$10^4 Am^2$ en milli mol. gr. corresp. à CaO	3.65	7.30	14.6	21.9	29.2	36.5	43.8	51.1	18.25	29.2	36.5	43.8
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
durée d'ébullition	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30	6 ^h 30
volume de solution(1000)	98.5	99	97.5	99	100	97.5	96.7	96.35	99.7	100	98.5	99.2
l. des eaux de lavage	55	65	60	60	75	68	45	58	40	55	90	75
gO ² utilisée dans l'expér. témoin	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823	0.2823
gO + CaO (en gr.) pesés	0.2855	0.2981	0.3005	0.2987	0.2819	0.2855	0.2819	0.2843	0.2846	0.2857	0.2850	0.2849
gO (en gr.) entraînée	0.0032	0.0158	0.0180	0.0164	0.0026	0.0032	0.0004	0.0020	0.0623	0.0234	0.0027	0.0026

absolue, si elle porte sur un poids faible de chaux à doser, provoquera une erreur relative importante. Il sera donc nécessaire lors de l'examen des conditions de précipitation, de peser les avantages et les inconvénients de l'addition de chlorure d'ammonium.

En tous cas, l'action de ce sel, est de reculer la courbe d'équilibre vers la gauche; il faudra en tenir compte dans l'interprétation des expériences faites dans cette zone.

L'action dissolvante du chlorure d'ammonium s'est également superposée à l'effet de dissolution du précipité que j'avais observé dans les expériences 5 à 8 en son absence.

J'ai tracé sur la fig. courbe 4 la nouvelle position de la courbe limite. Elle se trouve à gauche de la grande courbe d'équilibre, dessinée en points et en traits successifs comme celle-ci.

b) ZONE DE STABILITÉ DU MAGNÉSIUM EN SOLUTION. — L'action du chlorure d'ammonium est nulle ou en tout cas, si elle existe, extrêmement faible.

L'entraînement observé, au lieu de varier de 8 à 13 parties de magnésie pour 1.000 de chaux mise en jeu, varie de 8 à 12.

C'est là un fait intéressant pour la pratique de la séparation du calcium et du magnésium. Il montre que dans cette zone, l'addition de chlorure d'ammonium est au moins inutile.

Formation d'oxalates triples

J'ai voulu approfondir la raison pour laquelle dans la zone de précipitation du magnésium, le poids de magnésie entraînée par l'oxalate de calcium n'était plus en accord avec les indications de la courbe d'équilibre, quand les concentrations en magnésium et oxalate augmentent dans la solution.

Simultanément, j'ai voulu vérifier la valeur du rapport trouvé, pour l'entraînement du magnésium, dans sa zone de stabilité pour d'autres proportions de calcium. J'ai organisé dans ce but deux séries d'essais. Sur le plan de la courbe, mes expériences se répartissent sur une parallèle aux ordonnées, passant par les concentrations 545-550 en oxalate d'ammonium.

La concentration en CaO est constante et égale à :

Première série : 0 gr. 5600 ; 100 millimolgr. par litre.

Deuxième série : 0 gr. 5870 ; 105 millimolgr. par litre.

Celle de AmCl après précipitation du calcium à :

Première série : 2 gr. 14 ; 500 millimolgr. par litre.

Deuxième série : 2 gr. 14 ; 505 millimolgr. par litre.

Celle de $C^2O^4Am^2$ après précipitation du calcium à :

Première série : 7 gr. 80 ; 550 millimolgr. par litre.

Deuxième série : 7 gr. 73 ; 545 millimolgr. par litre.

Les concentrations en magnésie et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 20.

EXAMEN DES RÉSULTATS

Les opérations 1, 2, 3, s'effectuent dans la zone de stabilité du magnésium en solution : l'entraînement (1) obtenu : 6.6, 7, 11.4 (1^{re} série), 7.7, 11.6, 11.1 (2^e série) est bien sensiblement celui que j'ai déjà mesuré avec 0 gr. 28 de chaux.

J'en déduis donc que l'entraînement du magnésium est bien proportionnel à la quantité de calcium existant en solution et varie entre 6 et 13 parties de MgO pour 1.000 parties de chaux précipitée.

Dans les opérations 4 et 5 qui s'effectuent dans la zone de précipitation, mais pour des concentrations déjà fortes de Mg et d'oxalate, j'observe à nouveau le phénomène de dissolution que j'avais noté. Enfin lorsque la concentration augmente en magnésium je constate encore la précipitation abondante de l'oxalate de magnésium. Je vérifie une fois de plus la production des mêmes phénomènes.

Avant leur filtration les solutions magnésiennes avaient été laissées pendant 17 heures au contact de leur précipité. J'ai observé dans les expériences 1 des deux séries la formation :

a) D'une poudre fine sur le fond du vase (probablement C^2O^4Ca).

(1). Exprimé en grammes de MgO pour 1.000 grammes de CaO.

TABLEAU XX

Expériences 91°:	1	2	3	4	5	6	7
Magnésie mise en jeu (1 ^{ère} et 2 ^e Série)	20	30	40	60	80	160	320
Jards de MgO entraînée	0 ^{re} 0037	0 ^{re} 0039	0 ^{re} 0064	0 ^{re} 0063	0 ^{re} 0026	0 ^{re} 0090	0 ^{re} 8584
	0.0045	0.0068	0.0065	0.0061	0.0045	0.0757	0.9815
MgO entraînée pour 1000 parties de CaO	6,6	7	11,4	11,2	4,6	16.1	1530
	7,7	11,6	11,1	10,4	7,7	129	1670

b) D'une croûte cristalline mamelonnée, translucide dont la partie inférieure forme des stalactites très dures, réunies en un disque entier de stalagmites partant du dépôt d'oxalate de calcium. Ces concrétions sont facilement dissociées par la solution de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ à 1 %.

EXPÉRIENCE 2. (1^{re} et 2^e série). — Même observation, seulement la croûte se réduit à douze ou quinze concrétions mamelonnées (pas de croûtes mais des grains séparés).

EXPÉRIENCE 3 (1^{er} et 2^e série). — Même observation, quelques concrétions formant six à huit grains plus ou moins gros translucides et durs.

EXPÉRIENCE 4: 1^{re} série. — encore quelques grains durs translucides et le dépôt poudreux de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.

2^e série. — Plus que le précipité très fin d'oxalate de calcium.

EXPÉRIENCE 5 (1^{re} et 2^e série). — Plus que le précipité d'oxalate de calcium.

EXPÉRIENCE 6 (1^{re} et 2^e série) :

a) Poudre fine $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.

b) Petits cristaux que je trouve sur le fond de l'erlenmeyer, transparent, durs, très peu solubles dans la solution d'oxalate d'ammonium à 1 %.

EXPÉRIENCE 7 (1^{re} et 2^e série) :

a) Poudre fine $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$.

b) Croûte cristalline, fragile, de $1/4$ à $1/2$ $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ d'épaisseur, formée de petits cristaux transparents, durs, très difficilement attaquables par la solution d'oxalate d'ammonium (1 %).

c) Cristallisation sur les parois de l'erlenmeyer sur toute la surface baignée par le liquide.

Sur le précipité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ obtenu dans l'expérience témoin une superbe cristallisation en aiguilles longues, très fines d'oxalate d'ammonium contrastait avec les dépôts décrits ci-dessus.

EXAMEN MICROSCOPIQUE DES PRÉCIPITÉS. — Les croûtes mamelonnées, observées dans les quatre premières expériences, ressemblent beaucoup à celles décrites par Souchay, Lenssen et les autres auteurs qui se sont occupés des oxalates doubles de magnésium et d'ammonium. Ces croûtes translucides ne présentent rien de notable au microscope, c'est un agglomérat de cristaux qui se dissocient dans l'eau en laissant des aiguilles longues.

DÉPÔT CRISTALLIN DES EXPÉRIENCES 6. — Octaèdres mélangés avec le précipité d'oxalate de calcium. Ces cristaux énormes par rapport aux grains d'oxalate de calcium, s'en séparant très bien par densité. Après 4 ou 5 décantations dans l'eau contenant 1 % de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ la séparation est totale. Les cristaux se présentent toujours avec le même aspect. Ils se dissocient très lentement sous l'action de l'eau. Dans une autre opération, ces octaèdres étaient remplacés par des octaèdres tronqués. J'ai également observé des cubes.

DÉPÔT CRISTALLIN DES EXPÉRIENCES 7. — La croûte cristalline recueillie dans ces expériences, est constituée par de jolis cubes très bien définis. Dans le dépôt d'oxalate de calcium, ils existaient également, mais étaient beaucoup plus petits que les octaèdres trouvés dans l'expérience 6 et ne purent être séparés par densité.

ANALYSE DE CES PRÉCIPITÉS. — Analyse qualitative :

La calcination ménagée des cristaux purs a donné un dégagement d'ammoniaque et une légère carbonisation. Le résidu, calciné fortement, traité par l'eau distillée et l'acide acétique donne une solution qui précipite immédiatement par l'oxalate d'ammoniaque. Le reste des oxydes est épuisé par l'eau, jusqu'à ce que la réaction ci-dessus n'ait plus lieu. Le résidu est dissous dans HCl ; une partie de cette solution neutralisée par NH_3 ne précipite plus par l'oxalate d'ammoniaque, la solution ne renferme donc pas de calcium ; l'autre portion donne avec l'ammoniaque et le phosphate d'ammonium un précipité abondant,

L'examen microscopique décèle des cristaux identiques aux prismes réunis en étoile qui caractérisent $\text{PO}_4\text{Mg Am. } 6\text{H}_2\text{O}$.

L'ammoniac fut également déplacé des cristaux par la potasse, caustique et l'acide oxalique caractérisé par le dégagement d'anhydride carbonique produit au moyen de l'action du permanganate sulfurique.

Les cristaux octaédriques et cubiques sont des oxalates triples de Mg, Am, Ca.

ANALYSE QUANTITATIVE. — Elle fut faite après dessiccation jusqu'à poids constant à $106-110^\circ$ à l'étuve. Un poids donné d'oxalate était calciné vers 1000° , pesé à nouveau ce qui donnait le poids d'oxydes $\text{MgO} + \text{CaO}$. Le résidu était dissous dans une solution diluée d' HCl et l'excès d'acide titré par KOH en présence du tournesol à l'ébullition.

Enfin sur 0 gr. 1 de substance était exécuté un dosage de C_2O_4 par MnO_4K .

Les résultats obtenus m'ont conduit aux nombres suivants :
Cristaux octaédriques, composition centésimale :

$$\text{Ca} = 5.42 ; \text{Mg} = 10.87 ; \text{Am} = 9.35 ; \text{C}_2\text{O}_4 = 74.3.$$

Cristaux cubiques, composition centésimale :

$$\text{Ca} = 3.46 ; \text{Mg} = 12.3 ; \text{Am} = 9.08 ; \text{C}_2\text{O}_4 = 75.$$

Ces résultats correspondent à la composition approximative suivante :

Cristaux octaédriques : $3\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$, $10\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$, $6\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$.

Cristaux cubiques : $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$, $6\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$, $3\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$.

Les expressions « cubiques et octaédriques » ne font qu'indiquer la forme des cristaux, sans avoir la prétention de préciser le système cristallin.

Le fait le plus remarquable, c'est que la composition centésimale est telle, que seule les facteurs de la somme $\text{Ca} + \text{Mg}$ varient, la proportion de C_2O_4 , de Am, de $(\text{Mg} + \text{Ca})$ est constante. Il semble se produire des cristaux solides dans lesquels le magnésium et le calcium peuvent se remplacer.

Les cristaux octaédriques, formés dans les expériences 6, contiennent plus de calcium que ceux de l'expérience 7. Lorsque la concentration du magnésium augmente dans la solution, elle augmente aussi dans les cristaux.

Il est difficile de savoir si pour les concentrations moindres en magnésium et en $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$, les oxalates triples signalés pour les fortes concentrations se produisent. Je n'ai pas pu en recueillir, il est cependant à présumer qu'ils se forment et j'ai vérifié que la solution surnageante renferme toujours du calcium.

La formation de ces oxalates triples montre en tout cas la possibilité pour le calcium, de s'unir avec les deux autres métaux, pour former des combinaisons complexes et il serait assez vraisemblable d'admettre que c'est sous cette forme que l'oxalate de calcium entraîne le magnésium.

Si ces oxalates sont des solutions solides, dont la teneur en magnésium décroît quand on se rapproche de la courbe d'équilibre, comme l'expérience l'indique, il est possible que l'oxalate qui précipite dans la zone de dissolution du magnésium, soit lui-même un oxalate complexe, très riche en calcium, pauvre en magnésium. Ainsi s'expliquerait, par la fixité de la composition du sel double en solution, celle de l'oxalate triple précipité (solution solide) et par conséquent, la valeur constante de l'entraînement.

Examen rétrospectif des résultats obtenus dans les travaux antérieurs

Je peux maintenant comparer mes résultats avec ceux des autres auteurs qui ont opéré dans les mêmes conditions : les tableaux résumant leurs expériences contiennent l'indication des concentrations réalisées dans la solution pour la magnésie et l'oxalate d'ammonium, la quantité de ce corps correspondant au calcium étant soustraite naturellement.

EXPÉRIENCE DE PRÉSÉNIUS. — Les expériences 7 à 10 sont exécutées dans la zone de précipitation *mais à froid*. Je ne peux donc comparer ces expériences aux miennes.

EXPÉRIENCE DE T. W. RICHARDS. — Les opérations sont faites à chaud. Je peux donc les discuter. Les expériences 1 et 2 sont effectuées dans la zone de précipitation de MgC^2O^4 (sans AmCl) : La quantité de magnésie précipitée représente, pour la première, 100 %, pour la seconde 75 %, des résultats prévus par la courbe. Les expériences 6 et 7 — zone de précipitation — sont faites avec des concentrations de AmCl , MgO , $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ égales respectivement à 207, 21, 14 millimolgr. par litre. La précipitation de MgC^2O^4 est sérieusement entravée, de plus l'action dissolvante de AmCl et de MgCl^2 , sur $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ additionne son effet pour diminuer le poids du précipité. Richards a souligné lui-même la précipitation ultérieure de la solution filtrée par l'action d'un excès d'oxalate d'ammonium.

Dans les expériences 7 et 8 (zone de précipitation), l'augmentation de concentration de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ (207 AmCl , 21 MgO 68 $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$) contrebalance l'action de AmCl : $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ se précipite donc plus abondamment que dans les deux expériences précédentes, mais moins que ne l'indique la courbe (300 AmCl , 21 MgO , 68 $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$) l'augmentation de la concentration de AmCl et une faible dilution font diminuer très légèrement la précipitation de l'oxalate de magnésium, aussi l'entraînement est-il fortement amoindri.

Enfin les expériences 18 et 19 nous amènent sur la courbe d'équilibre ou peut-être dans la région de stabilité, à cause de l'emploi de AmCl ; l'entraînement est alors minimum, il est compris entre 4. 7 et 5.5 parties de MgO pour 1.000 de CaO .

La courbe d'équilibre explique très bien tous ces résultats et en particulier l'action différente de l'excès d'oxalate d'ammonium dans les expériences 7-8 et 13-17. Dans les premières, l'addition de ce sel ne nous rapproche que très peu de la courbe, donc la précipitation de la magnésie doit sensiblement garder la même valeur. Dans les autres, au contraire, nous nous en rapprochons beaucoup, et la quantité de MgO qui doit précipiter est donc bien moindre d'autant plus que la concentration d' AmCl a été également augmentée.

Les concentrations de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ n'ont pas été données par T. W. Richards pour les expériences 20 à 24, ce qui ne permet pas de les discuter avec certitude,

Toutes ces expériences ayant été faites en double ou quadruple, il est très intéressant de souligner, pour des essais semblables le désaccord qui existe dans les entraînements mesurés ; cela prouve combien la précipitation de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ est peu fidèle et varie fortement avec les facteurs qui l'influencent. Ce n'est pas une recommandation pour la précipitation du calcium dans cette zone.

EXPÉRIENCES DE O. KALLAUNER ET PRELLER. — Toutes ont été faites dans la zone de précipitation. Je noterai simplement la différence considérable de vitesse de dépôt de l'oxalate de magnésium selon qu'on opère à chaud ou à froid (comp. exp. 1 à 13 avec 14-18) de même l'influence du temps sur la quantité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ déposé (comp. exp. 2 et 3 avec 6 et 7) ; l'influence dans cette zone de la concentration absolue en magnésium et en oxalate (comp. exp. 1 avec exp. 2 et 3). On observera aussi l'effet d'un défaut d'oxalate d'ammonium, vis à vis du sel de magnésium soluble qui conduit à une dissolution de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ soit à chaud, soit à froid (voyez exp. 19, 23, 25, 27, 33) effet renforcé par un excès d' AmCl (comp. exp. 27 et 33).

EXPÉRIENCE DE F. KORTE. — Les expériences 2 et 3 s'effectuent dans la zone de stabilité du magnésium, l'entraînement mesuré varie de 6,8 à 11,2 de MgO pour 1000 parties de chaux en excellent accord avec mes mesures (8 à 13 pour 1.000). De plus l'auteur opère sur 0 gr. 05 CaO tandis que j'opérais sur 0 gr. 28, ce qui prouve encore la proportionnalité de l'entraînement du poids du calcium précipité. Toutes les autres expériences sont faites dans la zone de précipitation de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ et montrent qu'à partir d'une concentration assez considérable de magnésie et d'oxalate d'ammonium (respectivement 57 et 140 millimolgr. par litre) la précipitation s'accélère.

EXPÉRIENCES DE G. LUFF. — Seules les expériences n° 1, 4, 54 sont effectuées dans la zone de stabilité du magnésium en solution mais presque sur la courbe d'équilibre. Les entraînements mesurés sont respectivement 1, 4 ; 6,1 ; 4,3. Ce dernier résultat (obtenu en présence d'un excès considérable de AmCl) comparé

aux précédents, confirme l'inaction de AmCl que j'avais constatée dans cette zone.

Tous les autres essais ont été effectués dans la zone de précipitation, ou bien à froid ou en présence d'un défaut d'oxalate d'ammonium vis à vis du magnésium mis en solution. Ce travail contient d'ailleurs des faits inexplicables, comme l'obtention contient d'ailleurs des faits inexplicables comme la précipitation d'un poids d'oxyde supérieur à celui que fournirait la précipitation totale de la chaux par la quantité d'oxalate d'ammonium utilisé et cela même en présence d'un grand excès de chlorure d'ammonium (exp. 17, 26, 20).

Méthode générale de séparation du calcium et du magnésium

Je suppose que la solution ne renferme plus que les deux métaux, que d'autre part les proportions de calcium et de magnésium n'y sont pas complètement inconnues. On se mettra d'ailleurs toujours dans l'hypothèse la plus défavorable, maximum de magnésium et minimum de calcium.

Le mode opératoire sera déterminé :

1° Par le fait que le volume de solution devra être aussi réduit que possible, pour éviter la perte de calcium due à la solubilité de l'oxalate (0 gr. 0061 CaO par litre à la température d'ébullition de l'eau).

2° Parce que la courbe d'équilibre permettra, étant donné la concentration en magnésium, de déterminer la quantité d'oxalate d'ammonium à ajouter, pour que la précipitation du calcium s'effectue dans la zone de stabilité du magnésium en solution.

Si la solution renferme des sels ammoniacaux, cas fréquent, leur présence ne sera pas un ennui. Néanmoins il n'est pas utile d'opérer sur une solution trop concentrée de ces sels dont l'élimination devra être réalisée ensuite. Il ne faudra pas oublier leur action dissolvante sur l'oxalate de calcium : à ce point de vue, ils sont plus nuisibles qu'utiles ; l'abaque que j'ai tracé permettra de se rendre compte de l'action quantitative du chlorure d'ammonium.

Si la solution renferme de l'ammoniac on chassera ce gaz par ébullition.

La précipitation s'effectuera dans cette liqueur bouillante, avec la quantité d'oxalate d'ammonium calculée pour la dilution qu'on doit réaliser, l'ébullition n'aura pas besoin d'être maintenue longtemps pour que le précipité filtre bien. Je n'ai jamais eu de difficultés, même en filtrant immédiatement après ébullition et décantation.

Le précipité sera lavé avec la quantité minimum d'eau nécessaire pour l'élimination des chlorures. On emploiera de l'eau bouillante contenant 1 % de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$. H_2O .

Le précipité sera calciné dans une capsule de platine à 1100° pendant 15 minutes au four électrique, puis pesé après vingt minutes de refroidissement dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, on tiendra compte du gain d'eau et d'anhydride carbonique durant la pesée, en traçant une courbe de variation du poids avec le temps. On extrapolera pour connaître le poids initial au moment de l'ouverture du dessiccateur.

Le nombre obtenu représente le poids de chaux mise en solution, augmente de 0,9 % à 1,1 % de son poids de magnésie, diminué de la quantité de chaux dissoute à l'état d'oxalate dans le volume de solution utilisé. Si on opère en présence d'une concentration en oxalate d'ammonium égale à deux fois celle du chlorure d'ammonium, on pourra négliger la correction due à la transformation de l'oxalate de calcium en chlorure,

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Malgré les nombreux travaux auxquels elle a donné lieu, la séparation analytique du calcium et du magnésium est encore aujourd'hui une question non résolue.

On ne connaît aucune méthode générale de séparation. Celles qui ont été préconisées donnent des résultats qui varient surtout avec les teneurs relatives des deux métaux : ces résultats paraissent tantôt bons, tantôt mauvais.

La principale erreur signalée consisterait dans un « entraînement » du magnésium par le précipité d'oxalate de calcium, qui augmenterait le poids de chaux trouvé.

Or non seulement les causes de cet entraînement sont inconnues, mais la discussion des faits publiés semble plutôt s'opposer à cette hypothèse.

Les recherches classiques de T. W. Richards ont ajouté une supposition de plus à celles qui existaient déjà.

Les chimistes se sont bornés à noter les résultats des séparations analytiques, sans se donner la peine d'en rechercher le mécanisme.

J'ai donc repris complètement la question. Après avoir discuté en détail les expériences, les résultats antérieurs, et examiné le problème à la lumière des lois de l'équilibre chimique j'ai été amené à étudier successivement et séparément les diverses réactions qui interviennent dans la séparation du calcium et du magnésium. L'étude de la solubilité de l'oxalate de calcium, dans l'eau, dans les solutions d'oxalate et de chlorure d'ammonium, m'a conduit à préciser très exactement les conditions de dosage du calcium.

L'examen des propriétés de l'oxalate de magnésium m'a permis de vérifier les indications données par Kolrausch à son sujet : faible valeur de son coefficient i que j'ai obtenu par tonométrie,

inertie dans ses réactions (précipitation de ses solutions aqueuses par l'alcool éthéré, action sur le chlorure d'ammonium).

L'étude de sa solubilité dans les solutions d'oxalate d'ammonium prouve la formation d'un sel double — cause de cette solubilité — et l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre de cette réaction m'a montré que ce sel a une constitution simple : il n'est stable qu'en solution et existe au contact de la phase solide $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cette action dissolvante m'est apparue comme de première importance dans la séparation des deux métaux puisqu'elle permettait de maintenir tout le magnésium en solution. J'ai donc étudié de façon très détaillée l'action simultanée de AmCl et de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}^2$ sur $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$.

La représentation graphique des faits, montre trois zones distinctes dans le système de coordonnées : concentration du magnésium (ordonnées), concentration de C_2O_4 total (abscisses).

Le plan est divisé en trois régions par deux courbes. Dans la première région, l'oxalate de magnésium reste en solution : la concentration de l'oxalate d'ammonium est insuffisante pour provoquer la formation d'une solution sursaturée d'oxalate de magnésium. Dans la seconde région cette sursaturation est réalisée et l'oxalate précipité. Dans la troisième région, séparée de la seconde, par la deuxième courbe d'équilibre (v. p. 110), l'oxalate de magnésium reste dissous grâce à l'action de l'excès d'oxalate d'ammonium. Pour une concentration fixe en magnésium on passe de l'une à l'autre de ces zones en augmentant progressivement la concentration de l'oxalate d'ammonium.

Ces faits me guidèrent pour l'étude de la précipitation simultanée du magnésium et du calcium en vue de leur séparation. Effectuée dans la 1^{re} zone, cette opération risque de laisser du calcium en solution. Dans la seconde, la précipitation peut s'effectuer, mais elle s'accompagnera toujours plus ou moins de celle du magnésium. Dans la troisième, l'excès d'oxalate d'ammonium assurera l'élimination la plus complète du calcium et maintiendra le magnésium en solution.

L'entraînement du magnésium dans cette région est effectif et proportionnel à la quantité de calcium précipité : en moyenne 0,9 MgO pour 1000 CaO.

Il en résulte une méthode générale de séparation du magnésium et du calcium qui diffère évidemment très notablement des méthodes antérieurement préconisées. Ceci s'explique puisque les expériences faites pour fixer ces méthodes, ont été réalisées dans la 1^{re} ou la 2^e zone.

Une des causes d'erreur, dans le dosage du calcium en présence du magnésium, est donc bien déterminée : c'est le dépôt pur et simple de l'oxalate de magnésium de sa solution sursaturée. L'autre qui joue dans les trois zones, c'est-à-dire chaque fois que le calcium doit être séparé du magnésium, paraît être due à la formation de solutions solides. L'oxalate de calcium ne précipiterait pas pur. C'est un oxalate triple qui prendrait naissance et se déposerait. Il contiendrait d'autant moins de magnésium que la solution précipitée en serait moins riche.

Je conclus de mes expériences que la séparation absolue du magnésium et du calcium n'est pas possible en pratique : cependant le dosage du calcium en présence du magnésium peut être exécuté avec la certitude d'obtenir de bons résultats si on opère dans les conditions où l'oxalate de magnésium reste en solution.

Dans ces conditions l'entraînement n'est pas influencé par la présence du chlorure d'ammonium dont l'addition est inutile. L'opération doit s'effectuer à l'ébullition, de même que la filtration. Le temps qui s'écoule entre elles est indifférent, si le liquide précipité garde à la fois la même température et la même concentration. Cependant en pratique il sera inutile de prolonger l'ébullition après la filtration. La dilution doit être réduite au minimum. L'addition d'ammoniaque est à rejeter et une seule précipitation sera nécessaire.

Ces déductions sont presque toutes en contradiction avec celles données par les précédents analystes. La méthode s'applique quel que soit le rapport du calcium au magnésium dans la corps à analyser.

Au cours de mon travail, j'ai démontré que la détermination des équilibres en solution aqueuse ne pouvait s'effectuer, ainsi que semblaient l'indiquer les expériences de Malaguti, en milieu homogène, par précipitation de la solution au moyen d'un réactif insolubilisant brusquement deux des composants du système : on observe simplement une précipitation des sels

d'autant plus complète, qu'ils sont plus insolubles dans les circonstances où l'on opère.

Par contre en milieu hétérogène, j'ai pu déterminer complètement l'équilibre qui s'établit lors de la précipitation du chlorure de calcium par l'oxalate d'ammonium. Je ne suis pas arrivé au même résultat en ce qui concerne le magnésium. Pour ce métal, la réaction se complique de la formation simultanée de sels complexes oxalate et peut être chlorure qui rend beaucoup plus malaisée la détermination de la constante d'équilibre de la réaction principale.

J'ai montré que l'entraînement du magnésium par l'oxalate de calcium était un phénomène réel et indépendant du temps de contact du précipité et de la solution magnésienne.

APPENDICE

DISCUSSION DES TRAVAUX FONDAMENTAUX

Expériences de R. Frénésius

D'une expérience à la suivante un seul facteur varie ce qui permet d'apprécier son action. Elles sont malheureusement peu nombreuses. Les résultats qu'elles permettent de constater sont les suivants :

L'influence d'un excès d'oxalate d'Am est défavorable, tandis que celle de Am Cl est heureuse (exp. 8 et 9). L'expérience 10 parle en faveur de l'acidification de la solution à précipiter, et toujours contre l'excès de $C^2O^4Am^2$. L'expérience 9 ne s'inscrit pas contre la présence d'un excès d'ammoniaque. Les expériences 2, 3, 4, 5, 6 faites dans ces conditions sensiblement identiques de dilution, de concentration de $C^2O^4Am^2$, semblent désavantager la précipitation en liqueur faiblement alcaline, malgré la présence d'un grand excès de NH^4Cl . L'expérience 5 prouve en faveur d'un excès important d'ammoniaque, en présence d'un grand excès d'Am Cl. Les expériences 3 et 6, montrant également un avantage de la précipitation en liqueur alcaline, toutes autres conditions identiques, sur la précipitation en liqueur faiblement acétique. L'expérience 1 milite évidemment dans le sens d'une dilution importante

Je résume les résultats obtenus par R. Frésenius dans le petit tableau suivant :

N ^o DE L'EXP.	CONCENTRATION MODIFIÉE PAR RAPPORT A CE QU'ELLE ÉTAIT DANS L'EXPÉRIENCE TÉMOIN	L'ENTRAÎNEM. a été mult. par
1	Entraînement pris comme unité.	1
2	Dilution double.	0.58
3	NH ³ — Concentr. $\times$ 25 à 30.	est négatif.
4	AmCl — Concentr. $\times$ 5.	0.37
5	AmCl — 4 fois ; AmOH — 33 fois.	est négatif.
6	C ² O ² H ⁴ — 6 gouttes.	est négatif.
7	C ² O ⁴ Am ² — 2 fois.	0.32
8	C ² O ⁴ Am ² — 2 fois ; AmOH — 33 fois.	0.32
9	AmCl — 4 fois ; C ² O ⁴ Am ² — 2 fois.	0.95
10	C ² O ² H ⁴ — 6 gouttesj; C ² O ⁴ Am ² — 2 fois.	0.48

On remarquera l'action énergique de NH³ pour diminuer l'entraînement. Celles du chlorure d'ammonium et de l'oxalate qui devraient être contraires (loi d'action de masse) sont convergentes. En particulier l'excès d'oxalate diminue l'entraînement, contrairement aux vues de T. W. Richards.

Je note également que, si tout le magnésium est considéré à l'état d'oxalate, les solutions précipitées seraient toutes sursaturées de 8,6 à 22 fois. L'entraînement, dans chaque cas, est comparé à celui obtenu dans l'expérience prise comme témoin.

Les essais de Frésenius ne traitent de la séparation que dans le cas où le calcium et le magnésium existent dans la solution, en même proportion.

Expériences de T. W. Richards

Les résultats peuvent se schématiser dans le tableau ci-après.

N° DE L'EXP.	CONCENTRATION MODIFIÉE PAR RAPPORT A CE QU'ELLE ÉTAIT DANS L'EXPÉRIENCE TÉMOIN	L'ENTRAINEM. a été mult. par
1 et 2	Termes de comparaison.	1
2 et 4	Excès Ca, HCl, $C^2O^4H^2$.	préc. partielle
5 et 6	Addition de AmCl.	0.04
7 et 8	Addition AmCl, $C^2O^4Am^2 = \text{conc.} \times 2,5$.	0.107
9 à 12	AmCl en excès (1,5 fois la conc. de 7 et 8) $C^2O^4Am^2 : \text{concentr.} \times 2,5$.	0.175
13 à 17	AmCl en excès (1,5 fois la conc. de 7 et 8) $C^2O^4Am^2 : \text{concentr.} \times 5$.	0.056
18 et 19	AmCl en excès, $C^2O^4Am^2$ en excès Dilution $\times 4$ Comme en 13.	0.036

Chaque expérience à l'avantage d'être faite en double, quelquefois en quadruple : entre deux expériences semblables on constatera des écarts, souvent du même ordre, que ceux observés dans les essais très différents (comp. exp. 9 à 19). En particulier les expériences 18 et 19 seront comparées avec intérêt à celles qui les précèdent.

Les essais de T. W. Richards sont beaucoup moins méthodiques que ceux de Frésenius : d'un essai au suivant, deux facteurs au moins varient. La signification du résultat est plus difficile à saisir.

Ainsi pour les 8 premières opérations et le groupe de celles qui suivent, les quantités de AmCl sont toujours différentes ; il est de même difficile de comprendre pourquoi dans les essais 13 à 17 il a été utilisé deux fois plus d'oxalate d'ammonium que dans les expériences 9 à 12 alors qu'il s'agissait de montrer simplement la différence produite dans la saturation de la liqueur acide par la solution d'ammoniaque diluée ou concentrée.

Les conclusions que je vais tirer de ces expériences ne sont à accepter que sous toutes réserves :

1° Il semble que le chlorure d'ammonium diminue l'entraînement ;

2° Que l'oxalate d'ammonium l'augmente ;

3° Que la dilution ait une légère action diminuant l'entraînement ;

4° Le temps de repos avant la filtration a une influence très nette. Le poids d'oxyde trouvé après calcination des oxalates est d'abord inférieur au poids de chaux existant en solution, si le repos est court avant la filtration. Ce poids augmente ensuite pour devenir d'abord égal à celui de la chaux, puis supérieur. Je discute, par ailleurs, cette série d'expériences.

La sursaturation — comprise comme je l'ai définie précédemment — avait, dans les expériences de T. W. Richards et ses collaborateurs, une valeur qui a oscillé entre 5 et 7,6.

Enfin le travail de Richards ne traite que le cas où les concentrations du magnésium et du calcium sont sensiblement les mêmes : le cas plus difficile de la séparation de petites quantités de calcium, près de fortes quantités de magnésium, n'est pas abordé.

Expériences de R. F. Korte.

Le travail de R. F. Korte vise la vérification d'une théorie toute spéciale et ses expériences sont conduites dans ce sens. Tous les facteurs concentrations varient en même temps. Les résultats obtenus par l'auteur, ne sont pas explicables, si on se borne aux faits qu'il signale. Ainsi, il n'existe, à priori, aucune raison pour que l'oxalate de Mg ne commence à se déposer qu'au moment où les quantités de CaO et de MgO sont dans le rapport 5 à 1.

Les conclusions de R. F. Korte sont intéressantes seulement si on les compare à celles des autres auteurs, du fait des contradictions qu'offre cette comparaison. Korte n'accorde aucune importance aux concentrations des divers corps sur l'entraînement.

Expérience de O. Kallauner et Preller

La sursaturation était comprise, dans ces expériences entre 2,8 et 10. Elles sont peu méthodiques : la concentration du chlorure d'ammonium n'est jamais la même et deux facteurs, au moins varient à la fois.

Des chiffres publiés, on peut, par comparaison, tirer les conclusions suivantes : La première expérience est prise comme témoin.

N° de l'opér.	Facteurs modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans l'opération témoin	L'entraînement est
2	Dilution $\times 11/6$	diminué 220 fois.
3	concentr. Ca augm. Temps de repos avant filtration $\times 3$. Dilution $\times \frac{10}{6}$	diminué 95 fois.
4	Concentr. Ca $\times 0,95$. Dilution $\times 5/6$	précipitat. incompl.
5	Concentr. $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \times \frac{24,5}{15}$, dil. $\times 9/6$, concentr. Ca $\times 0,8$	diminué 4 fois.
6	Conc. $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \times \frac{25,5}{15}$; conc. Ca $\times 2,4$	diminué 4.6 fois.
7	Conc. $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2 \times 2$; conc. Ca $\times 12$	diminué 1,2 fois.
8	conc. Ca $\times 0,85$; double précipitation	diminué 1,1 fois.
9	conc. Ca $\times 0,95$; dilution $\times 25/6$	
10	AmCl = 1 gr. 024, dilution $\times 10/6$	} précipitation incomplète
11	AmCl = 2 gr. 56	
12	AmCl = 0, concentr. en Ca $\times 0,88$, repos 12 heures	
13	Dilution $\times 25/6$	

Deux précipitations diminuent l'entraînement, l'action AmCl semble discutable (comp. exp. 10 et 11). La dilution de la solution et la concentration de AmCl semblent favoriser la dissolution de CaC^2O^4 . Ces expériences ont été faites à froid.

Une nouvelle série d'expériences (n^{os} 14 à 18) faite à chaud, montre en comparant leur résultat à ceux de l'expérience 14.

N° de l'opér.	Facteurs modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans l'opération témoin (14)	L'entraînement est
15	Conc. Ca $\times 3$; celle de $\text{NH}^3 \times 3/2$	diminué 1,8 fois.
16	Conc. Ca $\times 14$; celle de $\text{NH}^3 \times 7/2$	diminué 14,5 fois.
17	$\text{NH}^3 \times 2$; 2 précipitations	négatif.
18	conc. $\text{NH}^3 \times \frac{2,5}{2}$, 2 précipitations	négatif.

Si les expériences 15 et 18 avaient été exécutées en présence de la même quantité d'ammoniaque, une comparaison aurait pu être faite; l'expérience 15 montrerait, contrairement à 16, que l'entraînement augmente avec la quantité de calcium précipité, si les quantités de chlorure d'ammonium étaient semblables dans ces deux expériences.

Deux précipitations diminuent l'entraînement. Il n'est pas

possible de faire de comparaison entre les opérations faites à froid et à chaud, les conditions d'essai étant toujours différentes.

La formation d'oxalate d'ammonium, au sein de la solution, par neutralisation de l'acide oxalique par l'ammoniaque, donne pour la précipitation les résultats rapportés par les expériences 19 à 26.

N° de l'opér.	Facteurs modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans l'expérience 20 témoin	L'entraînement est
19	Conc. $C^2O^4H^2 \times \frac{2,5}{3}$, conc. $NH^3 = \frac{2cc,2}{1,68}$	négatif.
21	Conc. $C^2O^4H^2 = \frac{5}{3}$, conc. $NH^3 \times 1,35$	multiplié par 3,8.
22	Conc. $C^2H^4O^2 \times 3$, conc. $NH^3 \times 2,4$	multiplié par 1,3.
23	1 gr. 024 AmCl, ammon. : q.s p. neural.	négatif.
24	1 gr. 024 AmCl, ammon. : q.s p. neural.	multiplié par 4,6.
25	2 gr. 56 AmCl, conc. $C^2O^4H^2 \times \frac{1}{3}$, ammoniaque : q.s pour neutraliser	négatif.
26	2 gr. 56 AmCl	multiplié par 1,8.

Il semble, malgré la variation simultanée de trois facteurs, que les expériences 23 à 26 indiquent une action favorable d'un excès d'oxalate et de chlorure d'ammonium.

La précipitation fut effectuée dans les expériences suivantes, selon les données de T. W. Richards, à chaud :

N° de l'opér.	Facteurs modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans l'expérience 27 témoin	L'entraînement est
28	Concentr. en Ca $\times 0,865$, concentr. en $C^2O^4H^2 \times 3$, concentr. en $NH^3 \times \frac{13}{8}$	Pris comme.
29	Conc. en Ca $\times 0,93$, conc. en $H^2C^4O^2 \times 5$ neutralisation	multiplié par 12,2.
30	Conc. en Ca $\times 0,74$, conc. en $C^2O^4H^2 \times 9$ neutralisation	multiplié par 13,9.
31	Conc. en Ca $\times 0,84$, conc. en $C^2O^4H^2 \times 1$ conc. $NH^3 \times 0,66$, 1 gr. 024 AmCl	multiplié par 1,3.
32	Conc. en Ca $\times 0,89$, conc. en $C^2O^4H^2 \times 3$ conc. $NH^3 \times 0,86$, 1 gr. 024 AmCl	divisé par 1,2.
33	Conc. en Ca $\times 0,94$, conc. en $C^2O^4H^2 \times 1$ conc. en $NH^3 \times 0,94$, 2 gr. 56 AmCl	négatif.
34	Conc. en Ca $\times 0,95$, conc. en $C^2H^4O^2 \times 3$ conc. $NH^3 \times 1,52$; AmCl : 2,56 gr.	divisé par 1,9.

Les auteurs ne donnent pas la teneur en acide oxalique de la solution utilisée : la quantité employée dans l'expérience 27 est-elle suffisante pour précipiter tout le calcium mis en expérience ?

Faut-il attribuer les précipitations incomplètes des nos 27, 31, 33 à cette cause ? Un excès d'oxalate d'ammonium a provoqué un fort entraînement du magnésium.

Les expériences 35 à 41 furent opérées d'après T. W. Richards.

N° de l'opér.	Facteurs modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans l'expérience 35 témoin	L'entraînement est
36		nul.
37	Conc. Ca $\times$ 2,66, conc. $C^2O^4H^2 = 2,6$	négatif.
38	Conc. Ca $\times$ 13, conc. $C^2O^4H^2 \times 12,4$	divisé par 4,8.
39	Conc. Ca $\times$ 1,1, conc. $NH^4Cl \times 2,5$	négatif.
40	Repos $\times$ 3	négatif.
41	Concentr. $NH^4Cl \times 2,5$, Repos $\times$ 3	négatif.

L'excès d'acide oxalique a augmenté l'entraînement, la présence de $AmCl$ le diminue : Ces expériences étaient faites avec une forte dilution : Les expériences 35 et 36 faites dans les mêmes conditions (?) montrent un gros écart.

Les comparaisons sont impossibles entre les expériences 42 et 47, les entraînements ayant des valeurs négatives. Enfin la méthode A. W. B. a fourni, d'après O. Kallauner de bons résultats.

Expériences de E. Murmann

Les expériences de E. Murmann ne procèdent d'aucune méthode : aucune déduction comparative n'est possible ; l'auteur s'est laissé guider par une inspiration qui n'est guère de mise dans la discussion de pareilles questions.

E. Murmann s'est, de plus, placé dans le cas où le Mg est en très grand excès par rapport au calcium. Il a toujours agit en solution sursaturée d'oxalate de Mg : d'où l'erreur que j'ai signalée.

Une indication intéressante donnée par cet auteur serait celle de la solubilité considérable de l'oxalate de calcium dans le chlorure d'ammonium, si vérification directe en était donnée, Elle n'est prouvée que par le manque d'oxydes après des précipitations multiples, c'est là une preuve trop indirecte le défaut d'oxydes pouvant être dû à des causes très différentes.

Enfin je dois insister sur l'inconvénient d'utiliser des solutions

de chlorure de magnésium aussi concentrées que les emploie Murmann. Les erreurs relatives faites dans la mesure d'un volume très petit, les différences de température, de prélèvement de la solution, prennent une grosse importance, si l'on n'y prend garde et faussent les résultats obtenus.

Expériences de G. Luff

Il est impossible de résumer en un tableau une comparaison des expériences de cet auteur. Un grand nombre de ses expériences, au lieu d'un entraînement de magnésium, indiquent un défaut d'oxydes. (Entraînement négatif).

On se reportera au tableau n° 6 qui donne les résultats expérimentaux, pour faire les comparaisons possibles.

Des chiffres de ce tableau, il résulte :

1° Que soit en présence, soit en l'absence de sels ammoniacaux, la dilution diminue l'entraînement :

Comparer les expériences N° 1 et 2, 3 et 4, 7 et 8, 11 et 13, 14 et 15, 15 et 16.

2° Que le repos à froid semble diminuer l'entraînement (comp. exp. 3 avec 5 et 6) de même qu'une filtration immédiate (comp. 8 et 9).

L'influence des autres facteurs ne peut être établie d'après ces expériences.

L'auteur a pensé que la précipitation serait faite dans de bonnes conditions s'il n'employait que la quantité strictement indispensable d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter le calcium. Il n'est ainsi parvenu, dans la plupart de cas, qu'à précipiter incomplètement le calcium. Cependant, la loi d'action de masse indique formellement l'emploi d'excès de réactif. G. Luff ignore aussi que Wittstein avait déjà démontré en 1859 l'action dissolvante du chlorure de magnésium par l'oxalate de calcium. L'entraînement ne peut être comparé évidemment que s'il a des valeurs positives. Souvent il n'en est pas ainsi : de ce fait, le travail de G. Luff perd une grande partie de l'intérêt qu'il aurait pu présenter.

APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE

La séparation analytique du calcium et du magnésium, au moyen des oxalates, fait intervenir théoriquement au moins 2 réactions chimiques reversibles.

1^o Action de l'oxalate d'ammonium sur le chlorure de calcium ;



2^o L'action de l'oxalate de magnésium sur le chlorure d'ammonium :



Je supposerai donc tout d'abord, que ces réactions se passent à température constante. Mais pour ne pas compliquer la discussion, je raisonnerai en négligeant les coefficients *i*. (Voir p. 71) Il s'agit d'ailleurs ici de faits qualitatifs.

Les concentrations des oxalates dans la solution seront indiquées par : O_{Mg} , O_{Ca} , O_{Am} .

Les concentrations des chlorures dans la solution seront indiquées par : C_{Mg} , C_{Ca} , C_{Am} .

Les concentrations d'équilibre seront au cours de leur variation successivement numérotées 1, 2, et j'indiquerai toujours les valeurs relatives de ces concentrations.

Je traite une solution de chlorure de calcium, contenant du chlorure de magnésium, par un excès d'oxalate d'ammonium par rapport au calcium et au magnésium. Je suppose d'abord que le calcium existe seul dans la solution, l'équilibre qui s'établit alors en solution obéit à l'équation :



qui fournit la relation :

$$K_{\text{Ca}} = \frac{\text{O}_{\text{Ca}_1} \text{C}_{\text{Am}_1}^2}{\text{O}_{\text{Am}_1} \text{C}_{\text{Ca}_1}} \quad 1'$$

mais la présence de MgCl^2 modifie cet équilibre : ce sel intervient dans le mélange en provoquant la réaction :



et par conséquent :

$$K_{Mg} = \frac{O_{Mg_1} C_{Am_2}^2}{O_{Am_2} C_{Mg_1}} \quad 2'$$

dans laquelle évidemment :

$$O_{Am_2} < O_{Am_1} ; \quad C_{Am_2} > C_{Am_1}$$

Les concentrations nouvelles en oxalate et en chlorure d'ammonium interviennent alors dans l'expression 1' qui devient :

$$K_{Ca} = \frac{O_{Ca_2} C_{Am_2}^2}{O_{Am_2} C_{Ca_2}} \quad 3'$$

La valeur de $\frac{C_{Am_2}^2}{O_{Am_2}}$ est plus grande que celle de $\frac{C_{Am_2}^2}{O_{Am_1}}$ et

par conséquent, $\frac{O_{Ca_2}}{C_{Ca_2}}$ doit être plus petit que celle que $\frac{O_{Ca_2}}{C_{Ca_2}}$

Ce fait se traduit expérimentalement par : *l'augmentation de la concentration du chlorure de calcium et la diminution de celle de l'oxalate.*

Une observation immédiate peut être faite ici. Si on divise l'expression 2' par 3', il vient :

$$\frac{K_{Mg}}{K_{Ca}} = \frac{\frac{O_{Mg_1}}{C_{Mg_1}}}{\frac{O_{Ca_2}}{C_{Ca_2}}} = K \text{ c'est-à-dire } \frac{C_{Mg_1}}{C_{Ca_2}} = K \frac{O_{Mg_1}}{O_{Ca_2}} \quad 3''$$

expression 3'' qui montre que le rapport de la concentration des chlorures de calcium et de magnésium dans la solution est proportionnel à celui de la concentration des oxalates correspondants et cela, quelles que soient les concentrations des sels d'ammonium dans la solution. Il est d'ailleurs bien évident que la valeur absolue de la concentration des deux chlorures dépendra, par contre, de celles des sels d'ammonium (chlorure et oxalate).

EXAMEN DES DIVERS CAS POSSIBLES. — Trois hypothèses sont à envisager :

1^o *Aucune phase solide n'existe lorsque l'équilibre s'est établi.*

Il n'y a pas de précipité dans la solution ; ce cas correspondrait à celui d'une solution renfermant extrêmement peu de calcium et beaucoup de magnésium: peut-être le trouverait-on en pratique dans l'analyse de la magnésie calcinée. La démonstration faite ci-dessus s'applique entièrement et j'en conclus que la précipitation du calcium ne peut pas être complète. Une certaine quantité — infime peut-être — mais réelle, reste dissoute à l'état de chlorure. Théoriquement donc, l'obtention de tout le calcium existant dans la solution par précipitation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, même si la solution contient peu de magnésium, est une impossibilité.

Une dernière observation concerne la concentration du chlorure d'ammonium dans la solution : l'équation (1) et la relation (1') montrent que l'augmentation de la concentration de ce sel, entraîne celle du chlorure de calcium aux dépens de l'oxalate de calcium : il faudrait connaître la constante K_{Ca} de cette réaction, pour être fixé sur l'importance de l'action du chlorure d'ammonium ; néanmoins, la loi d'action de masse s'oppose à l'addition d'un excès de $AmCl$ dans la solution précipitée.

2^o *La solution équilibrée est au contact de la phase solide CaC_2O_4 :*

Le calcium est précipité sous forme d'oxalate, mais le magnésium reste dans la solution. Sa concentration y est faible. Dans ce cas, la concentration de C_2O_4Ca correspond à celle de sa saturation dans l'eau pure : elle est donc constante. Il y a certainement plus de calcium en solution que dans le cas discuté précédemment.

Le rapport de la concentration des chlorures de magnésium et de calcium est donc simplement proportionnel à la concentration de l'oxalate de magnésium.

3^o *La solution équilibrée est au contact des deux phases solides : C_2O_4Ca , C_2O_4Mg .*

La faible solubilité de l'oxalate de magnésium (0 gr. 54 par

litre à 100°), peut rendre ce cas fréquent. Les deux oxalates ayant alors une concentration constante lorsque l'équilibre est réalisé, la concentration du chlorure de calcium est proportionnelle à celle du chlorure de magnésium. Le coefficient de proportionnalité sera déterminé quand on connaîtra K .

En résumé, la discussion montre que la précipitation du calcium *ne peut pas être complète* : une partie de ce métal reste en solution à l'état de chlorure et d'oxalate. La détermination de K_{Ca} permettra de connaître exactement la valeur de chacune de ces concentrations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. LE CHATELIER. — La méthode scientifique et son application à la chimie analytique. *Ch. et Ind.*, t. 6, 1921, p. p. 423-429.
- 2 J. SEHNAL. — Solubilité apparente des sels dans divers réactifs. *Thèse de doctorat (Paris)*, 1909, p. 83.
- 3 PIERRAT. — Sur la solubilité de divers sels de K dans les mélanges d'eau et d'alcool. *C. R.*, t. 172, 1921, p. 1041.
- 4 TOPORESCU. — Les entraînements par les précipités. *Thèse de doctorat (Paris)*, 1922.
- 5 F. HOEFER. — Histoire de la physique et de la chimie, p. 460-463.
- 6 M. MACQUER. — Dictionnaire de Chimie, t. 2, p. 540.
- 7 THÉNARD. — Traité de chimie, t. 4, p. 113.
- 8 FOURCROY. — Système des connaissances chimiques, t. 1, p. 452 ; t. 2, p. 325.
- 9 BUCHOLZ. — Examen de la méthode pour séparer MgO de CaO au moyen de CO^2K^2 . *Ann. Ch. et Phys.* (2), t. 3, 1816, p. 403.
- 10 LONCHAMP. — De la magnésie dans les analyses chimiques. *Ann. Ch. et Phys.* (2), t. 12, 1819, p. 255.
- 11 MURRAY. — Formule générale pour l'analyse des eaux minérales. *Ann. Ch. et Phys.* (2), t. 6, 1817, p. 170.
- 12 E. F. ANTHON. — Séparation de CaO et MgO. *Ann. der Ch. und Phys.*, t. 24, 1837, p. 308.
- 13 J. W. DÖBEREINER. — Séparation du Ca et du Mg. *J. f. prakt. Ch.*, t. 16, 1839, p. 485.
- 14 L. THOMPSON. — Séparation de la chaux dans la dolomie. *J. f. prakt. Ch.*, t. 18, 1839, p. 447 ; *Phil. Mag. J. of Sc.* (3), 1845.
- 15 BERZELIUS. — Rapport annuel sur les progrès de la chimie. *Académie des Sc. de Stockholm*, 1843.
- 16 HOCHSTETTER. — Sur la séparation du Mg et Ca par la méthode de Berzélius. *J. f. prakt. ch.*, t. 27, p. 373.
- 17 H. BACKS. — Sur la séparation de Mg et de Ca. *J. f. prakt. ch.*, t. 34, 1845, p. 192.
- 18 ZEHMEN. — Séparation de la chaux et de la magnésie en présence d'acide phosphorique. *J. f. prakt. ch.*, t. 35, 1845, p. 317.
- 19 D. SMITH. — Séparation de la chaux et de la magnésie à l'état de phosphates dans le guano. *J. f. prakt. ch.*, t. 35, 1845, p. 277.
- 20 H. ROSE. — Séparation du Ca et du Mg. *J. f. prakt. ch.*, t. 84, p. 27, *Pogg. Ann.*, CX, p. 292.
- 21 R. FRÉSENIUS. — Traité d'analyse chimique quantitative. *Édition française*, 1857.
- 22 SCHEERER. — Séparation de petites quantités de CaO de la magnésie. *Ann. der chem. und Phys.*, t. 110, 1859, p. 236.

- 23 WITTSTEIN. — Solubilité de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$ dans les sels de Mg. *Zeit f. anal. ch.*, t. 2, 1863, p. 318.
- 24 A. CHIZYNSKI. — Sur la séparation du Ca et du Mg à l'état de sulfates. *Zeit f. anal. ch.*, t. 4, 1865, p. 348.
- 25 E. SONSTADT. — Sur un nouveau réactif pour la séparation du Ca et du Mg. *Chim. News*, t. 11, 1865, p. 97 ; *Zeit fur chemie (nouv. série)*, t. 1, p. 316.
- 26 R. FRÉSÉNIUS. — Utilité de la double précipitation dans la séparation Ca et Mg. *Zeit f. anal. ch.*, t. 7, 1868, p. 310.
- 27 A. COSSA. — Sur la séparation du Ca et du Mg. *Zeit f. anal. ch.*, t. 8, 1869, p. 141.
- 28 HAGER. — Sur la séparation du Ca et du Mg. *Zeit f. anal. ch.*, t. 9, 1870, p. 254.
- 29 E. SONSTADT. — Note préliminaire sur une méthode de séparation du Ca et du Mg. *Chem. News.*, t. 29, 1874, p. 209.
- 30 C. BERNARD et L. EHLMANN. — Séparation quantitative de la chaux et de la magnésie au moyen du sucre. *C. R.*, t. 83, 1880, p. 123.
- 31 STONES et SCHENCH. — Séparation quantitative de la chaux et de la magnésie au moyen du sucre. *J. Am. Ch. Soc.*, t. 16, 1894, p. 721.
- 32 O. FORTE. — Séparation quantitative du Ca et du Mg par le carbonate d'ammonium. *Gaz. chim. Ital.*, s. 1, t. 24, 1894, p. 107.
- 33 HEFELMANN. — Séparation quantitative du Ca et du Mg sans double précipitation. *Zeit. offent. Chem.*, t. 3, 1897, p. 193.
- 34 H. LESCŒUR. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux. *B. S. C.*, s. 3, t. 17, 1897, p. 41.
- 35 PASSON. — Séparation quantitative de Ca et Mg en présence de sels organiques ammoniacaux par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$. *Zeit ang. chem.*, t. 11, 1898, p. 776 ; t. 12, 1899, p. 285 ; t. 14, 1901, p. 1153.
- 36 J. K. HAYWOOD. — Séparation du Ca et du Mg dans les cendres. *Chem. News*, t. 81, 1900, p. 177.
- 37 PELLET. — Séparation du Ca et du Mg par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$. *Ann. Ch. Anal.* t. 6, 1901, p. 163.
- 38 T. W. RICHARDS, CH. F. MC. CAFFREY et HAROLD BISBÉE. — L'occlusion de MgC^2O^4 par CaC^2O^4 et la solubilité de CaC^2O^4 . *Proc. Am. Acad.*, t. 36, 1900, p. 377 à 393; *Zeit anorg. chem.*, t. 28, 1901, p. 71-89.
- 39 PAGUIREFF. — Séparation CaC^2O^4 de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ - Formation de gros grains de CaC^2O^4 . *J. Russe phys. ch.*, t. 34, 1902, p. 195-199.
- 40 A. C. CHRISTOMANOS. — Séparation de Ca et Mg à l'état de sulfates. *Zeit f. anal. ch.*, t. 42, 1903, p. 506.
- 41 D. ANSELME. — Dosage titrimétrique de CaO et MgO. *B. S. Ch.*, s. 3, t. 29, 1903, p. 734.
- 42 C. STOLBERG. — Séparation quantitative Ca et Mg au moyen de l'oxalate d'ammonium. *Zeit angew. ch.*, t. 17, 1904, p. 741-769.
- 43 O. BRUCK. — Séparation quantit. Ca et Mg par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ en solution acétique. *Zeit angew. ch.*, t. 17, 1904, p. 953.
- 44 R. ENRIGHT. — Séparation Ca et Mg dans les ciments. *J. Am. Soc.*, t. 26, 1904, p. 1003.
- 45 URZ. — Séparation quantit. Ca et Mg par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ en liqueur acétique et ammoniacale. *Oster. Chem. Zeit.*, t. 7, p. 510.

- 46 A. W. B. — Détermination de la chaux. *Chem. News*, t. 90, 1904, p. 248.
- 47 R. F. KORTE. — Solutions solides. *J. Chem. Soc.*, t. 87 (II), 1905, p. 1508-1510 ; *Proc. Chem. Soc.*, t. 21, 1905, p. 229.
- 48 VAN T'HOFF. — Sur les solutions solides. *Zeit phys. chem.*, t. 5, 1890, p. 322.
- 49 B. MAIGRET. — Titrimétrie des mélanges des sels de Ca et de Mg. *B. S. C.*, s. 3, t. 33, 1907, p. 631.
- 50 H. WEBER. — Revue de chimie analytique. *Zeit f. anal. chem.*, t. 46, 1907, p. 173.
- 51 F. HUNDESHAGEN. — Critique de la méthode à l'oxalate et pratique de la méthode au sulfate. *Zeit. öffent. chem.*, t. 15, 1909, p. 85-93.
- 52 W. C. BLAGDALE. — Pratique de la séparation Ca et Mg par l'acide oxalique. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 31, 1909, p. 917 à 922.
- 53 A. CAPPEL. — Séparation Ca et Mg par CO^3NaH . *Zeit f. angew. Chem.*, t. 23, 1910, p. 711.
- 54 E. MURMANN. — Sur la séparation Ca et Mg. *Wien. Sitz Ber. Ak. Wiss.*, t. 119, 1910 (2^e), p. 1179 à 1189.
- 54 E. MURMANN. — Sur la séparation de Ca et Mg. *Monat. f. ch.*, t. 32, 1911 (3^e), p. 105 à 115.
- 55 Ch. LIESSE. — Dosage de minimes quantités de Ca en présence d'un grand excès de Mg. *Ann. Ch. Analyt.*, t. 16, 1911, p. 7 à 8.
- 56 Mc. CRUDDEN. Fr. — La détermination du Ca en présence du Mg et des phosphates. *J. Biol. Ch. Baltimore*, t. 10, 1911, p. 187 à 199.
- 57 N. KNIGHT. — Séparation du Ca et du Mg. - La précipitation de $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$ avec $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$. *Chem. News.*, t. 89, 1904, p. 146.
- 58 KALLAUNER et PRELLER. — Sur la séparation Ca et Mg à l'état d'oxalate. *Chem. Zeit.*, t. 36, 1912, p. 449-451, 462-464.
- 59 E. C. CARRON. — Séparation Ca Mg (en présence beaucp. MgO). *Ann. Ch. Analyt.*, t. 17, 1912, p. 127.
- 60 L. DEDÉ. — Méthode de séparation quantit. Ca et Mg par $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$. *Chem. Zeit.*, t. 36, 1912, p. 414.
- 61 H. WEBER. — Comparaison des diverses méthodes de séparation Ca et Mg. *Zeit f. Anal. chem.*, t. 52, 1913, p. 682.
- 62 HALLA. — Méthode de séparation de petites quantités de Ca en présence de beaucoup de Mg. *Chem. Zeit.*, t. 38, 1914, p. 100-249.
- 63 O. KALLAUNER. — Critiques de communications récentes sur la séparation Ca et Mg. *Chem. Zeit.*, t. 38, 1914, p. 249.
- 64 L. BLUM. — Séparation Ca et Mg. *Stahl. und Eisen*, t. 34, p. 487.
- 65 C. BLOMBERG. — Propriétés de quelques sels de Ca et de Mg et leur emploi pour la séparation quantit. des 2 métaux. *Amst. Chem. Weckbl.*, t. 11, 1914, p. 1002 à 1008.
- 66 J. C. HOSTETTER. — Méthode pour la détermination du Mg dans les sels de calcium. *J. Ind. Eng. chem.*, t. 6, 1914, p. 392 ; *Chem. News*, t. 110, 1914, p. 155-158.
- 67 A. ASTRUC. — Etude sur l'essai de la magnésie calcinée. *J. de pharm. et chimie*, s. 7. t. 16, 1917, p. 65-77, 110-115.
- 68 ASTRUC et CAMO. — L'insolubilisation de la magnésie à l'état d'oxalate et la théorie de la formation des précipités. *J. de pharm. et chimie*, 7, t. 17, 1918, p. 381-389.

- 69 V. FROBOESE. — Contribution à l'analyse de l'eau. - Dosage rapide de Mg par titrage, en présence de calcium. *Zeit anorg. chem.*, t. 89, 1914, p. 370-376.
- 70 BLACHER. — L'emploi du palmitate de potassium dans l'analyse de l'eau. *Chem. Zeit.*, t. 88, 1913, p. 56.
- 71 Paul J. FOX. — Titration du Ca et du Mg dans la même solution. — *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 5, 1913, p. 910.
- 72 J. S. F. GARD. — L'estimation de petites quantités de chaux en présence de grandes quantités de MgO. *Proc. Univ. Durham. Phil. Soc.*, t. 5, 1915, p. 234-235.
- 73 L. W. WINCKLER. — *Zeit angew. chem.*, t. 31 (1), 1918, p. 214-216.
- 74 ANON. — Séparation quantit. Ca et Mg. *Chem. Weekblad*, t. 16, 1919, p. 1590.
- 75 M. KOLTHOFF. — Précipitation du groupe du Ca et du Mg. *Pharm. Weekblad*, t. 57, 1920, p. 1229 à 1234.
- 76 W. C. RIDDELL. — Analyse de la magnésite. *Mining. Sci. Press.*, t. 120, 1920, p. 943.
- 77 E. CANALS. — Du dosage du Ca et du Mg dans différents milieux salins. *B. S. C.*, s. 4, t. 29, 19 21, p. 153-158.
- 78 P. DUTOIT et Ed. GROBET. — Entraînement par les précipités. *J. Ch. Phys.*, t. 19, 1921, p. 328-330.
- 79 VOLMAR et STAHL. — Entraînement par les précipités. *B. S. C.* t. 35, 1924, p. 686.; *C. R.*, t. 178, 1924, p. 1169.
- 80 A. BENEDETTI PICHLER. — Micro recherches sur la séparation quantitative. *Z. f. analyt. ch.*, t. 64, 1924, p. 420-429.
- 81 G. LUFF. — La séparation des oxalates de Ca et de Mg. *Z. f. Analyt. Ch.*, t. 65, 1924-25, p. 439.
- 82 RODT et KINDSCHER. — Séparation de petites quantités de Ca et de grandes quantités de Mg. *Chem. Zeit.* 48, 1924, p. 953-964.
- 83 V. BACH. — Séparation de petites quantités de Ca, de grandes quantités de Mg. *Chem. Zeit.*, t. 49, 1925, p. 514.
- 84 T. W. RICHARDS. — *Zeit Anorg. Chem.*, t. 23, 1900, p. 383.
- 85 E. RENGADE. — Sur les équilibres de double décomposition entre sels solubles et sur quelques-unes de leurs applications. *Chimie et Industrie*, Vol 7, 1922 mai-juin.
- 86 F. KOLRAUSCH. — Solubilité de C^2O^4Mg . *Zeit phys. Chem.*, t. 44, 1903, p. 243.
- 87 SOUCHAY et LENSSEN. — Propriétés de $C^2O^4Mg, 2H^2O$. *Ann. der Chemie*, t. 99, p. 39-43, 1856.
- 88 KAYSER. — Oxalates doubles Mg et Am. *Ann. der Phys. Pogg.*, t. 60, p. 143.
- 89 BRANDES. — *Schw. Journ.*, t. 27, p. 18.
- 90 FOOTE et ANDREWS. — Oxalates doubles Mg et Am. *Ann. Chem. Journ.*, t. 34, p. 166, 1905.
- 91 HERZ MUSS. — Solubilité de CaC^2O^4 . *B.*, t. 36, p. 3717.
- 92 F. KOLRAUSCH. — Solubilité de CaC^2O^4 . *Zeit. phys. chem.*, t. 64, p.168 et t. 50, p. 356.
- 93 G. MARCHAL. — Recherches sur la décomposition des sulfates métalliques par la chaleur. *J. Ch. phys.*, t. 22, 1925, p. 559-582.

- 94 A. de GRAMMONT. — Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale. *Librairie Hermann (Paris)*., 1923.
- A. de GRAMMONT. — Méthode pratique d'analyse spectrale pour l'identification des éléments. *B. S. C.*, t. 23, 1923, p. 1693-1731.
- 95 H. LE CHATELIER. — *C. R.*, t. 102, 1886, p. 1243-1245.
- 96 LEMOINE. — *Ann. Ch. Phys.*, s. 4, t. 27, 1872, p. 309.
- 97 J. A. HEDVALL. — Les températures de form. et de décomp. des carbonates de Ba, Sr, Ca, Mg. *Zeit anorg. Ch.*, t. 98, 1916, p. 47-56.
- 98 H. STRUVE. — *Z. f. analyt. ch.*, t. 11, 1872, p. 24.
- 99 M. RAOULT. — *C. R.*, t. 92, 1881, p. 189 et 1457.
- 100 BIRNBAUM et MOHN. — *B. S. Ch.*, 1880, p. 88.
- 101 F. KOLRAUSCH. — Solubilité $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg}$. *Sitz Ber. der Ak.*, s. 2, 1904, p. 1224.
- 103 MALAGUTI. — *Ann. Chim. et Phys.*, s. 3, t. 37, 1853, p. 198.
- 104 G. CHESNEAU. — Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondés sur les réactions chimiques. *Dunod, Editeur*, p. 93.
- 105 P. DUHEM. — Thermodynamique et chimie. *A. Hermann et ses fils*, 1910, p. 90.
- 106 BERTHELOT. — Traité de mécanique chimique.
- 107 JOHNSTON. — Ebullioscopie de AmCl . *Edimb. Trans.*, t. 45, 1908, p. 193.
- 108 BERGIUS. — Existence de CaO^2 conditions de formation à partir de CaO . *Nernst's Festschrif*, 1912, p. 68-85.
- 109 TREADWELL. — *Chimie Analytique* t. 2, 1912, p. 66.
- 110 H. LE CHATELIER. — Recherches expérimentales et théoriques sur équilibres chimiques. *Annales des Mines*, s. 8, t. 13, 1888.
- 111 VAN T'HOFF. — Les lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué gazeux ou dissous. *Mémoire imprimé en français dans les Archives Néerlandaises*, t. 20, 14 oct. 1885, p. 239-302.
- 112 OSTWALD. — Décomposition de ZnS par SO^4H^2 . *Journal fur prakt chem.*, s. 2, t. 19, 1879, p. 480.
- 113 H. LE CHATELIER. — Hydrolyse du sulfate mercurique. *C. R.*, t. 92, p. 1555.
- 114 G. CHESNEAU. — Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur les réactions chimiques. *Annales des Mines*, 1906.
- 115 C. H. SLIVTER. — Association moléculaire. *Proc. Akad. Wet. Amst. Tables de constantes physiques*, t. 17, 1915, p. 1036.
- 116 C. MENZIES. — *J. of the Amer. Ch. Soc.* 1910, p. 1615 *Zeit. phys. chem.*, t. 76, 1911, p. 231.

ERRATA

page 85 *in fine*

Courbe 3 bis des coefficients i pour $\text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2$ et MgCl^2

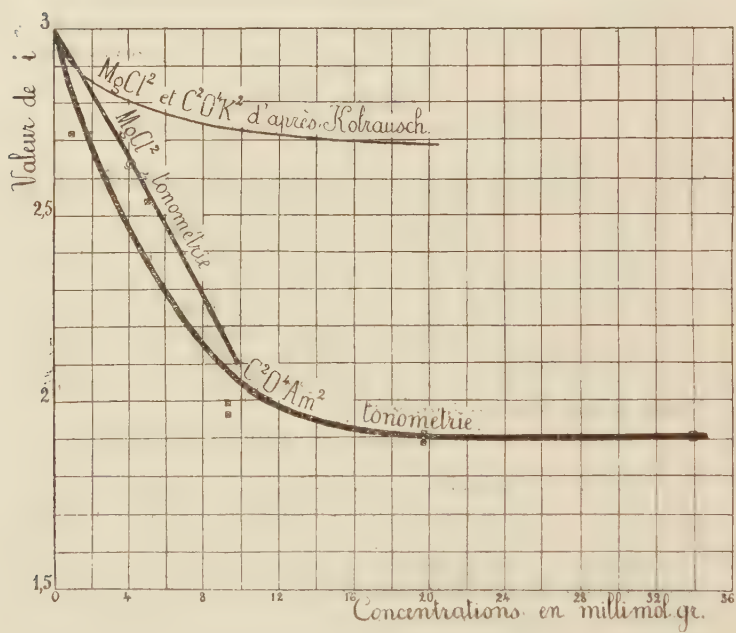


TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction.....</i>	1
<i>Historique et Division de l'ouvrage</i>	3

PREMIERE PARTIE

Exposé, discussion et critique des travaux antérieurs

Chapitre Premier

Discussion des essais en général.

But des travaux méthodiques.....	7
Influence des facteurs chimiques.....	9
Influence des facteurs physiques.....	11
Influence des facteurs spéciaux	12

Chapitre II

Travaux méthodiques fondamentaux.

Travail de Frésenius.....	15
Travail de T. W. Richards.....	20
Travail de O. Kallauner et Preller.....	25
Travail de R. F. Korte.....	30
Travail de E. Murmann.....	33
Travail de G. Luff.....	37
Conclusions	42

Chapitre III

Critique des travaux antérieurs.

Etat actuel de la séparation	45
Propriétés de l'oxalate de magnésium pur.....	46
Propriétés de l'oxalate de calcium.....	51

Discussions et conclusions.

Discussion de la méthode de détermination de l'entraînement..	54
Discussion des expériences à entraînement négatif.....	55
Conclusions. Réalité de l'entraînement du magnésium par le calcium.....	58
Plan d'étude de la question.....	59

DEUXIEME PARTIE

Chapitre Premier

<i>Préparation des matières premières.....</i>	63
<i>Méthodes de dosage.....</i>	65

Chapitre II

Détermination des coefficients i.

Application de la loi d'action de masse. Définition de i.....	71
Tonomètre de Menzies.....	74
Coefficients i pour C^2O^4Mg , $MgCl^2$, $C^2O^4Am^2$, $AmCl$	77
Coefficients i pour $C^2O^4K^2$ et KCl	83
Coefficients i pour des solutions concentrées d'oxalate d'ammonium...	85
Conclusions	86

Chapitre III

Précipitation de l'oxalate de calcium.

Solubilité dans l'eau, dans les solutions d'oxalate d'ammonium.	87
Solubilité en présence de chlorure d'ammonium.....	88
Abaque pour la rectification du dosage du calcium.....	92

Chapitre IV

<i>Précipitation de l'oxalate de magnésium.....</i>	95
Solubilité dans l'eau.....	97
Solubilité de C^2O^4Mg dans les solutions d'oxalate d'ammonium	100
Zone de précipitation et de dissolution de l'oxalate de magnésium.	105
Courbe frontière.....	109

Chapitre V

Solubilité de l'oxalate de magnésium en présence de chlorure d'ammonium.

Etude de l'équilibre en milieu homogène.....	
Méthode de Malaguti.....	111
Conclusions	117
Détermination calorimétrique.....	119
Résultats et conclusions.....	127

Chapitre VI

Solubilité de l'oxalate de magnésium en présence de chlorure d'ammonium.

Etude de l'équilibre en milieu hétérogène.....	131
Principe de la détermination.....	131
Détermination pratique de l'équilibre.....	133
Appareil.....	135
Détermination de la solubilité de l'oxalate de magnésium.....	143

Chapitre VII

Etude de l'équilibre en milieu hétérogène (suite).

Expérience préliminaires.....	145
Intervention de la formation de sels complexes.....	147

Chapitre VIII

Précipitation des sels de calcium en présence des sels de magnésium.

Position de la question.....	153
Entraînement du magnésium dans la première zone.....	154
Entraînement du magnésium dans les deuxième et troisième zones	156
Examen des résultats.....	157
Action du chlorure d'ammonium sur l'équilibre général.....	160
Oxalates triples.....	162
Examen rétrospectif des résultats obtenus dans les travaux antérieurs	168
Méthode générale de séparation du calcium et du magnésium..	171

<i>Résumé et Conclusions</i>	173
------------------------------------	-----

Appendice

Discussion des travaux fondamentaux.....	177
Application de la loi d'action de masse	185
Errata	189

TABLEAUX

Tableau	I. — Discussion des essais en général. Résumé.	13- 14
—	II. — Expériences de Frésenius.....	18- 19
—	III. — Expériences de T. W. Richards.....	21- 22
—	IV. — Expériences de O. Kallauner et Preller..	25- 28
—	V. — Expériences de R. F. Korte.....	31- 32
—	VI. — Expériences de E. Murmann.....	35- 36
—	VII. — Expériences de G. Luff.....	37- 40
—	VIII. — Coefficient i pour $MgCl^2$	78
—	IX. — Coefficient i pour $AmCl$	79
—	X. — Expériences pour détermination de K_{ca} .	89
—	XI. — Résultats expérimentaux pour la construction de l'abaque.....	93
—	XII. — Solubilité de MgC^2O^4 vers 100^0	99
—	XIII. — Solubilité de C^2O^4Mg dans $C^2O^4Am^2$. . .	102
—	XIV. — Détermination expérimentale de la courbe frontière.....	108
—	XV. — Expérience de Malaguti.....	115-116

Tableau	XVI. — Expériences calorimétriques.....	122-123
—	XVII. — Résultats des expériences calorimétriq.	128
—	XVIII. — Précipitation du calcium dans les solu- tions sursaturées d'oxalate de magnésium.	158
—	XIX. — Action du chlorure d'ammonium sur la précipitation de l'oxalate de magnésium..	161
—	XX. — Expérience sur la formation d'oxalates triples.....	164

COURBES ET FIGURES

Courbe 1. — Travail de T. W. Richards.....	49
Figure 1. — Tonomètre de Menzies.....	74
Courbe 2. — Coefficient i pour KCl	84
Courbe 3. — Coefficient i pour $C^2O^4Am^2$	85
Courbe 3 <i>bis</i> . — Coefficient i pour $MgCl^2$ et $C^2O^4K^2$	194
Abaque pour la rectification du dosage du calcium.....	92
Courbe n° 4. — Zones de dissolution et de précipitation de C^2O^4Mg	110
Schéma de l'appareil pour la détermination des équilibres.....	137
Ballons spéciaux pour la détermination des équilibres.....	139

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

ISOTOPIE

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD,

J. THOVERT

P. JOB.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Lyon,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 3 Juillet 1926.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur et par délégation :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

J. LÉPINE.

